

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年8月14日 (14.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/066752 A1

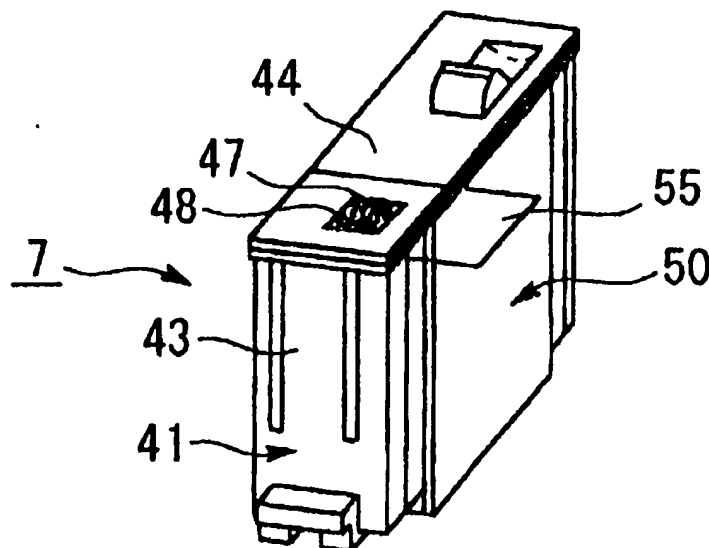
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09D 11/00 // B41M 5/00, B41J 2/01
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01106
- (22) 国際出願日: 2003年2月4日 (04.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-28068 2002年2月5日 (05.02.2002) JP  
特願2002-145855 2002年5月21日 (21.05.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
リコー (RICOH COMPANY LTD.) [JP/JP]; 〒143-8555  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南場 通彦

- (NAMBA, Michihiko) [JP/JP]; 〒244-0002 神奈川県横浜市戸塚区矢部町770-63 Kanagawa (JP). 得能 敏郎 (TOKUNO, Toshiroh) [JP/JP]; 〒225-0012 神奈川県横浜市青葉区あざみ野南2-2-14 フェリスあざみ野南A-1 Kanagawa (JP). 後藤 明彦 (GOTOH, Akihiko) [JP/JP]; 〒243-0018 神奈川県厚木市中町3-14-8 ボンメゾン本厚木701 Kanagawa (JP). 永井 希世文 (NAGAI, Kiyofumi) [JP/JP]; 〒194-0044 東京都町田市成瀬2212番地1 ファインヒル・ヴィレッジ102 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 武井 秀彦 (TAKEI, Hidehiko); 〒151-0053 東京都渋谷区代々木2丁目13番5号 KT新宿ビル10階 武井特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: INK FOR INK-JET RECORDING, INK SET, INK CARTRIDGE, RECORDER, AND RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: インクジェット記録用インク、インクセット、インクカートリッジ、記録装置、記録方法



(57) Abstract: An ink and ink set characterized in that both a combination of a specific wetting agent, a penetrating agent, and a water-soluble organic solvent and use of a surfactant, particularly a fluorine surfactant are enabled by using a water dispersion in which polymer particles contain a colorant. Even when a plane paper is printed at high speed by an ink-jet recording by using this ink and ink set, the ink and ink set can realize a pigment ink for ink-jet recording, an ink set, an ink-jet recording method, an ink cartridge, and a recorder which have an excellent ejection stability and an excellent preservability, and provide (1) good color tone, (2) high image density, (3) a recorded image free of unsharpness near a character or image and feathering and high in sharpness, (4) less boundary color bleed between different colors, (5) an image adaptable to both-side printing and causing less strike-through, and (6) image fastness such as water resistance and light resistance.

[続葉有]



WO 03/066752 A1



添付公開書類：  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

本発明は、ポリマー微粒子に色材を含有させた水分散体を用いて、特定の湿潤剤、浸透剤、水溶性有機溶剤の組合せ、界面活性剤と特にフッ素系界面活性剤との併用を同時に満たすことを特徴とするインク及びインクセットである。

このインク及びインクセットにより、インクジェット記録方法を用いて普通紙に高速で印字した際にも、吐出安定性や保存安定性に優れ、かつ①良好な色調、②高い画像濃度、③文字、画像の周辺部分にボケ、にじみ（以下フェザリングと称する）の生じない鮮鋭度の高い記録画像、④異なる色間の境界ににじみ（カラーブリード）、⑤両面印刷にも耐えうる裏抜けの少ない画像、⑥耐水性や耐光性などの画像の堅牢性を与えることのできるインクジェット記録用顔料インク、インクセット、インクジェット記録方法、インクカートリッジ、及び記録装置を提供することができる。

## 明細書

インクジェット記録用インク、インクセット、インクカートリッジ、記録装置、  
記録方法

5

## 技術分野

本発明は、インクジェット記録用インクに色材として顔料を用いたインク、インクセット、インクカートリッジ、記録装置及び記録方法に関し、特に普通紙に良好な色調及び彩度の高品位画像を高速で印字することができ、高速で印字した  
10 際に、フェザリングやカラーブリードが少なく良好な色調の高品位画像が得られ、耐水・耐光性等の画像堅牢性に優れた画像が得られ、保存安定性に優れ、さらに印字時のヘッドの目詰まりがなく吐出安定性に優れたインクジェット記録用顔料インクおよびインクセットに関するものである。

## 15 背景技術

インクジェットプリンタは、低騒音、低ランニングコストといった利点から目覚しく普及し、普通紙に印字可能なカラープリンタも市場に盛んに投入されるようになった。しかしながら、画像の色再現性、耐久性、耐光性、画像の乾燥性、文字にじみ（フェザリング）、色境界にじみ（カラーブリード）、両面印刷性、  
20 吐出安定性などの要求される全ての特性を満足することは非常に難しく、用途に応じて優先される特性に基づいて、用いるインクが選択されている。特に、普通紙に高速印字するプリンタにおいては、これらの特性を満たすことは難しいものであった。

インクジェット記録に使用されるインクは、水を主成分とし、これに着色剤及び目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。  
25 着色剤としては、優れた発色性や安定性から染料が用いられてきた。しかしながら、染料系インクを用いて得られる画像の耐光性、耐水性等は劣るものである。耐水性については、インク吸収層を有するインクジェット専用記録紙の改善によってある程度向上しているが、普通紙については満足なものではない。

近年、これらの問題点を改善するために、染料の代わりに有機顔料やカーボンブラック等の顔料を着色剤として用いる顔料インクが検討されている。顔料は水に不溶であるため、顔料を分散剤とともに混合、分散処理して水に安定分散させた水性インクとして用いられる。顔料を用いることで、耐水性、耐光性は付与されるが、他の特性を同時に達成できるものではない。特に、普通紙に高速印字した場合には高い画像濃度、発色性を得ることが困難で、文字にじみ、色境界にじみ、両面印刷性も充分には満足できるものではない。

顔料インクは染料インクに比べ、発色性や安定性にいまだ課題は多く残されており、特にOA用プリンタの高画質化技術の向上に伴い、顔料インクにおいても染料インクと同等の印字品質、色相、彩度、光沢、保存性などが要求されるようになってきたが、従来の顔料インクはこれらの要求を必ずしも満足するものではなかった。例えば、特に顔料インクに使用されるマゼンタ色インク、シアン色インクにはそれぞれC. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントブルー15:3が用いられることが一般的で、染料インクと比べて色再現範囲が異なっている。また、色相誤差を小さくするために調色も行われているが、この場合、彩度の低下は免れず、印字品質に問題を生じる。

これに対し、前記調色によらず色相を変えるために、顔料自体の改良も進んでおり、例えば特許文献1では特定の結晶構造を持つフタロシアニン顔料により、シアン染料と同じ色域にある色相を有するシアン顔料が提案されているが、コストの問題等、全ての特性を満足するには至っていない。

また、黒色インクの色材に顔料を用いて、イエロー、マゼンタ、シアン色インクの色材に染料を用いてインクセットとして使用する特許文献2等など提案は多数あるが、いまだ普通紙に印字した際の普通紙特性で満足なものは得られていないのが現状である。

また、インクジェット記録においてはインクジェット記録ヘッドの微細なノズルから安定なインク液滴の吐出が要求されるため、インクジェット記録ヘッドのオリフィスの乾燥によってインクの固化等が発生しないことが必要となる。しかしながら、上記した分散剤が含有されたインクをインクジェット記録に用いた場合には、分散剤を形成している樹脂等がオリフィス等に付着した後、再溶解され

- ずに、目詰まりやインクの不吐出等が生じる場合がある。特に、印字を長期に休止した場合にノズル等の目詰まりが起こり易く、また、ノズルキャップ内や吸引チューブ等の維持機構に増粘したインクが堆積し、維持機構の機能を損なう怖れがあるものであった。また、印字を一次休止した場合、あるいは空白のある文
- 5 書や画像の印字中に空白に対応するノズルに印字の休止期間ができた場合にも、インク滴の噴射方向が乱れることによる印字不良（間欠吐出不良）等の問題が多発していた。また、分散剤を含む水性顔料インクは粘稠であり、長時間にわたる連続吐出及び高速印字を行なう際にノズル先端までの経路で抵抗を起し、吐出が不安定になり、スムーズな記録が困難になるという問題もあった。
- 10 また、顔料を着色剤として用いたインクの表面張力を下げる目的で、特許文献3、特許文献4等に記載された特定の界面活性剤を用いた技術が開示されているが、いずれもにじみ等によって印字品質が劣化してしまい、吐出安定性と印字品質の両立は困難であった。また、フッ素系化合物を用いたものとしては、特許文献5等に記載された技術が開示されているが、着色剤に顔料を使用した例は少な
- 15 く、未だ良好な特性を得られていないのが現状である。
- これらの問題点の改善を図るものとして、特許文献6に、顔料、顔料濃度、水溶性分散剤、浸透剤を特定したインク、更には特定の多価アルコールアルキルエーテル誘導体を含有するインク、これらのインクセットが開示されている。開示されたインクは超浸透性であるので高速印刷した場合においても乾燥性は充分で
- 20 あり、吐出安定性も確保されているが、普通紙における画像濃度、色再現性は染料系インクに比べて見劣りのするものであり、文字にじみ、色境界にじみ、両面印刷性は従来のインクジェット記録画像と比べると改善しているものの、市場で普通紙印刷に用いられている電子写真方式等の記録画像に比べて劣り、更に改善を必要とした。
- 25 また、画像の耐久性を改善するものとして、着色剤を水に不溶で分散性の樹脂に内包した着色剤内包樹脂分散体を含有するインクが開示されている。しかし、着色剤としてカーボンブラックを用いた場合に十分な画像濃度が得られないという問題がある。また、着色剤としてカラー有機顔料を用いた場合、従来公知のインク処方では染料インクに比べて普通紙上での画像濃度、色再現性は劣るもので

ある。また、これらの着色剤内包樹脂分散型のブラックインクとカラーインクとを組み合わせたインクセットにおける、ブラックとイエロー間の色境界にじみも満足なものではない。

5 他分散方式として、分散剤を使用することなく安定に分散させることができるいわゆる自己分散型顔料インクがある。黒色系顔料インクでは特許文献7や特許文献8に記載されているように、カーボンの表面に親水性基を導入することによって、分散剤を使用することなく安定に分散させることができるいわゆる自己分散型カーボンブラックが開示されている。さらに、カラー顔料系インクにおいても、特許文献9に記載されているように、分散剤を使用することなく安定に分散させることのできるカラー顔料が開示されている。

これらの自己分散型顔料インクを組み合わせた場合には、普通紙におけるカラー画像の彩度が低く、また、専用光沢紙上での耐擦過性が劣るものであった。耐擦過性を向上するために樹脂エマルジョンを添加した場合には、インクの分散安定性が低下し、吐出安定性を損なう欠点があった。

15 この他、ブラックインクとカラーインクとからなるインクセットとして、自己分散型カーボンブラックを有するブラックインクと、このブラックインクの色材に対して逆極性の色材を含有するカラーインクとからなるインクセットが特許文献10に開示されている。また、特許文献11には着色剤内包樹脂分散型インクにおいて、インクのイオン性の異なるインクセットが開示されている。しかし、  
20 これらのインクセットを用いた印刷物は、色境界にじみは改善されるものの、他の普通紙特性は依然として満足なものではなかった。

特許文献1

特開2000-17207号公報

特許文献2

25 特開2000-239590号公報

特許文献3

特開昭64-6074号公報

特許文献4

特開平1-31881号公報

- 特許文献5  
特開平5-230409号公報
- 特許文献6  
特開2000-212486号公報
- 5 特許文献7  
特開平5-186704号公報
- 特許文献8  
特開平8-3498号公報
- 特許文献9  
10 特表2000-513396号公報
- 特許文献10  
特開平10-140064号公報
- 特許文献11  
特開2000-191972号公報

15

#### 発明の開示

本発明は、このような従来の欠点を解消し、インクジェット記録用水系インクに色材として顔料を用いたインク及びインクセット、このインクを用いて好適なインクジェット記録方法、及び該インクを収容したインクカートリッジ、該インクカートリッジを備えた記録装置を提供することを課題とするものである。特に、インクジェット記録方法を用いて普通紙に高速で印字した際にも、吐出安定性や保存安定性に優れ、かつ①良好な色調、②高い画像濃度、③文字、画像の周辺部分にボケ、にじみ（以下フェザリングと称する）の生じない鮮鋭度の高い記録画像、④異なる色間の境界にじみ（カラーブリード）、⑤両面印刷にも耐えうる裏抜けの少ない画像、⑥耐水性や耐光性などの画像の堅牢性を与えることのできるインクジェット記録用顔料インク、インクセット、インクジェット記録方法、インクカートリッジ、及び記録装置を提供することを課題とするものである。

20

25

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明を適用した記録液を収容するインクカートリッジを搭載するシリアル型インクジェット記録装置の構成例を示す概略正面図であり、第2図は、本発明の記録装置に装填する前のインクカートリッジの外観斜視図であり、第3図は、本発明のインクカートリッジの正断面図であり、第4図は、本発明の記録ヘッドと一体化された記録ユニットの外観斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を行なった結果、ポリマー微粒子に色材を含有させた水分散体（以下エマルジョンとも表現する）を用いて、特定の湿潤剤、浸透剤、水溶性有機溶剤の組合せ、界面活性剤と特にフッ素系界面活性剤との併用を同時に満たすインクは、従来のインクに比べて高粘度であっても表面張力が低く、普通紙の高速印字において、ビヒクルは速やかに浸透し、色材成分が表面に残りやすくなるという、従来の高い浸透性を有するインクの特徴のほか、特にフッ素系界面活性剤を併用することにより、色材成分が紙表面に残りやすだけでなく、色材の偏在が無く、均一に紙表面に存在し、さらに、紙に対する均染性が顕著に向上し、その結果、高彩度、高発色濃度で、しかも裏抜けの少ない画像が得られることを見出して本発明に至った。

また、ブラックインクとカラーインクとからなるインクセットにおいて、着色ポリマー微粒子を含有する前記構成のカラーインクに、色材として自己分散型カーボンブラックを用いてカラー顔料インクと同様に高粘度低表面張力としたブラックインクをカラー顔料インクと組み合わせると、普通紙高速印字において、ブラックの画像濃度が高く、ブラック／カラー間の色境界にじみが極めて少なく、カラーの発色性に優れ、裏抜けの少ない両面印刷性に優れた記録画像を得ることができることを見出した。また、特定の構造のヒドロキシ化合物を併用することにより吐出信頼性、適度の浸透性、乾燥性に特に優れ、フェザリング、ブリーディングの点でも優れた記録画像を得ることができ、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤をその余の特定構造の界面活性剤と併用するした場合にはより顕著な彩度向上が図られ、うち、特に特定の構造を有するフッ素系界面活性剤を用いることによりさらに顕著な彩度向上が図られ、カラーの発色性に優れ、裏抜けの少な





3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンから選ばれた少なくとも1種類以上の高粘度の湿潤剤とグリセリンの混合した高粘度の湿潤剤を用いることにある。高粘度の湿潤剤を用いると、高顔料濃度と相まって高粘度のインクを達成できる。

本発明のインク組成物は、次の構成よりなるインク粘度が5 c p s以上、好ましくは8 c p s (25℃)以上の記録用インクである。印字するための着色材、それを分散させるための水とを必須成分とし、必要に応じて添加される湿潤剤、水溶性有機溶剤、界面活性剤、エマルジョン、防腐剤、pH調製剤から構成される。湿潤剤1-iと1-iiを混合するのは各々の湿潤剤の特徴を活かすためと、粘度調製ができるためであるが、湿潤剤1-iと1-iiを必ず併有するわけではない。

①着色剤

15 ②湿潤剤1-i (グリセリン)

③湿潤剤1-ii (1, 3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンから選ばれた少なくとも1種類以上、第1の種類のヒドロキシ化合物)

④水溶性有機溶剤

⑤界面活性剤

⑥炭素数8以上、11以下のポリオール (第2の種類のヒドロキシ化合物) またはグリコールエーテル

25 ⑦防腐剤

⑧pH調製剤

⑨純水

以下、各インクの構成要素について説明する。

色材としては、ポリマー微粒子に水不溶性または難溶性の色材を含有させたポ

リマーエマルジョンからなる。本明細書において、「色材を含有させた」とは、ポリマー微粒子中に色材を封入した状態およびポリマー微粒子の表面に色材を吸着させた状態の何れか又は双方を意味する。この場合、本発明のインクに配合される色材はすべてポリマー微粒子に封入または吸着されている必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲において、該色材がエマルジョン中に分散していてもよい。上記色材としては、水不溶性若しくは水難溶性であって、上記ポリマーによって吸着され得る色材であれば特に制限なく用いられる。本明細書において、水不溶性若しくは水難溶性とは、20℃で水100重量部に対して、色材が10重量部以上溶解しないことをいい、溶解するとは、目視で水溶液表層または下層に色材の分離や沈降が認められないことをいう。上記色材としては、例えば、油溶性染料、分散染料等の染料や、顔料等が挙げられる。良好な吸着・封入性の観点から油溶性染料及び分散染料が好ましいが、得られる画像の耐光性からは顔料が好ましく用いられる。

本発明に用いられる上記の各染料は、ポリマー微粒子に効率的に含浸される観点から、有機溶剤、例えば、ケトン系溶剤に2g/リットル以上溶解することが好ましく、20~600g/リットル溶解することが更に好ましい。

本発明に用いられる顔料はブラック顔料としてのカーボンブラックが挙げられ、カラー顔料としては、アントラキノン、フタロシアニンプール、フタロシアニングリーン、ジアゾ、モノアゾ、ピラントロン、ペリレン、複素環式イエロー、キナクリドンおよび(チオ)インジゴイドを含む。フタロシアニンプールの代表的な例は銅フタロシアニンプールおよびその誘導体(ピグメントブルー15)を含む。キナクリドンの代表的な例はピグメントオレンジ48、ピグメントオレンジ49、ピグメントレッド122、ピグメントレッド192、ピグメントレッド202、ピグメントレッド206、ピグメントレッド207、ピグメントレッド209、ピグメントバイオレット19およびピグメントバイオレット42を含む。アントラキノンの代表的な例はピグメントレッド43、ピグメントレッド194(ペリノンレッド)、ピグメントレッド216(臭素化ピラントロンレッド)およびピグメントレッド226(ピラントロンレッド)を含む。ペリレンの代表的な例はピグメントレッド123(ベルミリオン)、ピグメントレッド149(

スカーレット)、ピグメントレッド179 (マルーン)、ピグメントレッド190 (レッド)、ピグメントバイオレット、ピグメントレッド189 (イエローシエードレッド) およびピグメントレッド224を含む。チオインジゴイドの代表的な例はピグメントレッド86、ピグメントレッド87、ピグメントレッド88、ピグメントレッド181、ピグメントレッド198、ピグメントバイオレット36およびピグメントバイオレット38を含む。複素環式イエローの代表的な例はピグメントイエロー117およびピグメントイエロー138を含む。他の適切な着色顔料の例は、The Colour Index、第三版 (The Society of Dyers and Colourists, 1982) に記載されている。なお、顔料を着色剤として用いる場合に補色、調色等のために上記染料を併有することもできる。

上記色材の配合量は、ポリマーの配合量との関係において、該ポリマーの重量に対して約10~200重量%、特に約25~150重量%であることが好ましい。

上記ポリマーエマルジョンを形成するポリマーとしては、例えば、ビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー及びポリウレタン系ポリマー等を用いることができる。特に好ましく用いられるポリマーはビニル系ポリマー及びポリエステル系ポリマーであり、特開2000-53897号公報、2001-139849号公報に開示されているポリマーが挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、これらの色材を含有するポリマー微粒子の平均粒子径はインク中において最も好ましくは0.16 $\mu$ m以下である。

インク中のポリマー微粒子の含有量は固形分で8~20重量%程度が好ましく、より好ましくは8~12重量%程度である。

その他の湿潤剤としては、糖を含有してなるのが好ましい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類 (三糖類および四糖類を含む) および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、マルトース、セロピオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオースなどが挙げられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで $n=2\sim5$ の整数を表わす。）で表わされる。）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ酸などが挙げられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどが挙げられる。

これら糖類の含有量は、インク組成物の0.1～40重量%、好ましくは0.5～30重量%の範囲が適当である。

顔料と湿潤剤の比は、ヘッドからのインク吐出安定性に非常に影響がある。顔料固形分が高いのに湿潤剤の配合量が少ないとノズルのインクメニスカス付近の水分蒸発が進み吐出不良をもたらす。

湿潤剤の配合量は10～50wt%であり、これに対して色材を含有するポリマー微粒子は8wt%以上、好ましくは8～20wt%であるので、湿潤剤とポリマー微粒子固形分の両者の比は0.5～6.25となるが、より好ましくは2.0～6.0であり、最も好ましくは3.0～5.0の範囲である。この範囲にあるインクは、乾燥性や保存試験や信頼性試験が非常に良好である。

湿潤剤と水溶性有機溶剤に関して、本発明のインクは水を液媒体として使用するものであるが、インクを所望の物性にするため、インクの乾燥を防止するため、また、分散安定性を向上するため等の目的で、例えば下記の水溶性有機溶媒が使用される。これら水溶性有機溶媒は複数混合して使用してもよい。

湿潤剤と水溶性有機溶媒の具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。

エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、チオジグリコール、ペンタエリスリトール等の前記第1及び第2の種類のヒドロキシ化合物以外の多価アルコール類（第3の種類のヒドロキシ化合物）；

エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエ

チルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類；

エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類；

2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物（ラクタム類）；

ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；

モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類；

ジメチルスルホキド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類；プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等である。

これら有機溶媒の中でも、特にチオジエタノール、ポリエチレングリコール200~600、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらは溶解性と水分蒸発による噴射特性不良の防止に対して優れた効果が得られる。

また、本発明においては尿素類及びアルキルグリシンを所望に応じて含ませることができる。このような尿素類としては、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられ、また、アルキルグリシンとしては、N-メチルグリシン、N, N-ジメチルグリシン、N-エチルグリシン等が挙げられる。これら尿素類及びアルキルグリシンは、基本的にどちらも水系インクにおいて、優れた保湿性を維持（保存安定性に向上につながる）させ、インクジェットプリンタの記録ヘッドの吐出安定性、耐目詰まり性に優れた効果を発揮する。また、インクの粘度調整、表面張力の調整に幅広く対応でき、耐目詰まり性に優れることにより、ヘッドの目詰まりを防ぎ、インク吐出において、インク滴の飛行曲がりなど吐出不良を防止できる。インクへの添加量としては、一般的に0.5~50重量%で、より好ましくは1~20重量%であり、0.5

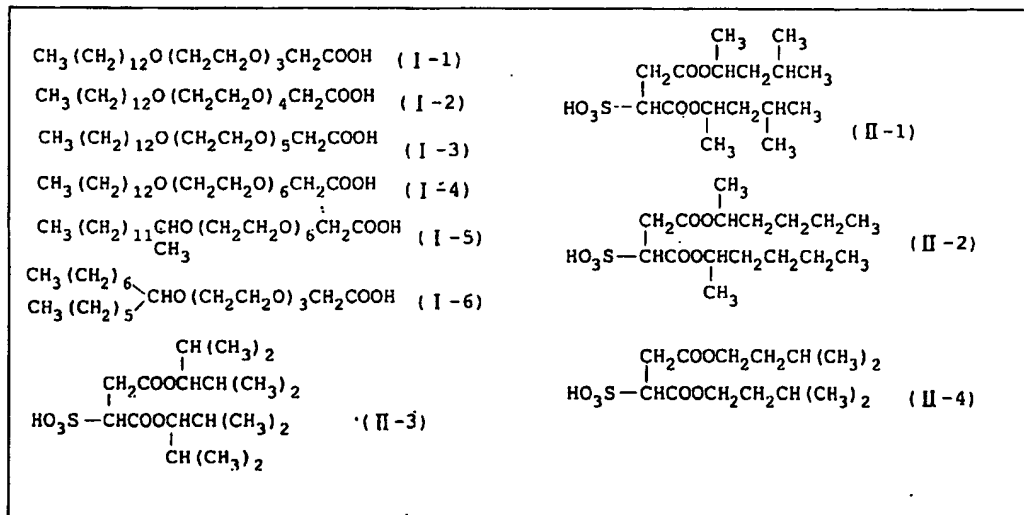
重量%以下では所望のインクジェットプリンタ記録ヘッドの要求特性を満たすことができず、50重量%以上の添加では増粘を引き起こし、インクの保存安定性に対して悪影響及びインクの吐出不良につながってしまう。

5 界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤またはノニオン系、両性界面活性剤が用いられる。また、フッ素系界面活性剤を併用して用いる。色材の種類や湿潤剤、水溶性有機溶剤の組み合わせによって、分散安定性を損なわない界面活性剤を選択する。

10 アニオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩などが挙げられる。

表1に本発明に用いられる界面活性剤(I)、(II)を具体的に遊離酸型で示す。

表1



15 非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなどが挙げられる。

アセチレングリコール系界面活性剤としては、2, 4, 7, 9-テトラメチル

5 -5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどのアセチレングリコール系（例えばエアプロダクツ社（米国）のサーフィノール104、82、465、485あるいはTGなど）を用いることができるが、特にサーフィノール465、104やTGが良好な印字品質を示す。

両性界面活性剤としては、例えばラウリルアミノプロピオン酸塩、ラウリルジメチルベタイン、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタインなどが挙げられる。

10 具体例として以下に挙げるものが好適に使用されるが、これらに限定されるわけではない。

ラウリルジメチルアミノオキシド、ミリスチルジメチルアミノオキシド、ステアリルジメチルアミノオキシド、ジヒドロキシエチルラウリルアミノオキシド、ポリオキシエチレンヤシ油アルキルジメチルアミノオキシド、ジメチルアルキル（ヤシ）ベタイン、ジメチルラウリルベタイン等が挙げられる。

15 フッ素系界面活性剤は、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミノオキサイド化合物等が挙げられるが、フッ素系化合物として市販されているものを挙げると、サーフロンS-111, S-112, S-113,  
20 S121, S131, S132, S-141, S-145（旭硝子社製）、フルラードFC-93, FC-95, FC-98, FC-129, FC-135, FC-170C, FC-430, FC-431（住友スリーエム社製）等が簡単に  
25 入手でき本発明に用いることができるが、特に株式会社ネオス社製のFT-110, 250, 251, 400Sが良好な印字品質、特に発色性が著しく向上する。

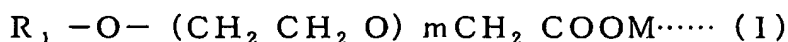
前記界面活性剤は、単独または二種以上を混合して用いることができる。

本発明では界面活性剤を使用することで記録紙への濡れ性を改善することができる。好ましい界面活性剤としては界面ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、炭素数5～16の分岐アルキル基を含むジアルキルスルホ琥珀酸塩、ポリ



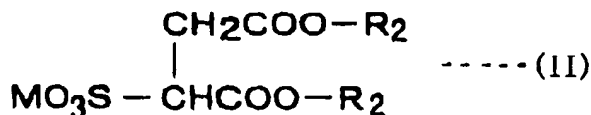
オキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、アセチレングリコール系界面活性剤が挙げられる。より具体的にはアニオン系界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩 (I)、及び/または炭素鎖が5~7の分岐したアルキル鎖を有するジアルキルスルホ琥珀酸 (II) を用いることで普通紙特性も改善されさらに着色剤の溶解・分散安定性が得られる。

化1



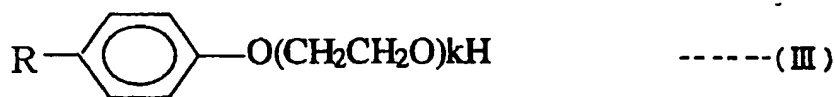
10 (R<sub>1</sub> : 炭素数6~14の分岐してもよいアルキル基、m : 3~12、M : アルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミン)

化2



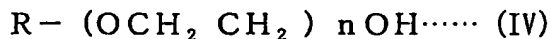
15 (R<sub>2</sub> : 炭素数5~16の分岐したアルキル基、M : アルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミン)

化3



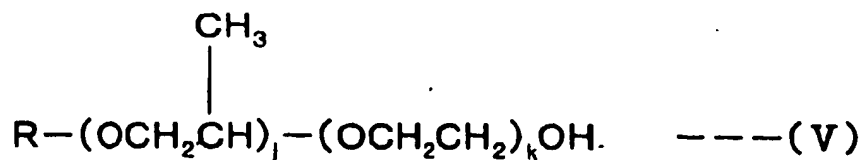
(Rは分岐しても良い6~14の炭素鎖、k : 5~20)

化4

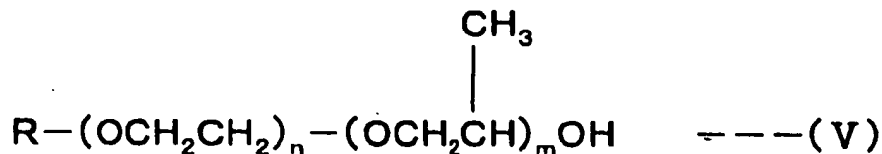


20 (Rは分岐しても良い炭素数6~14の炭素鎖、n : 5~20)

化5

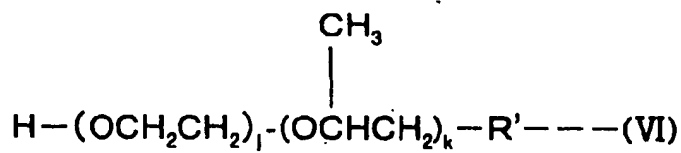


あるいは

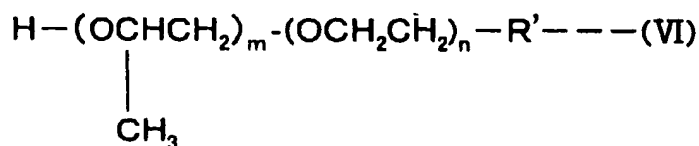


(Rは分岐しても良い炭素数6~14の炭素鎖、j, k, m, n : j, k, m, n ≤ 20)

化6

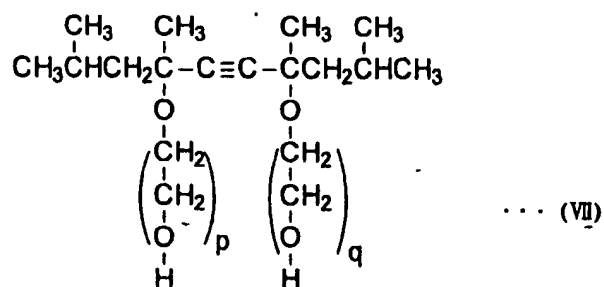


あるいは



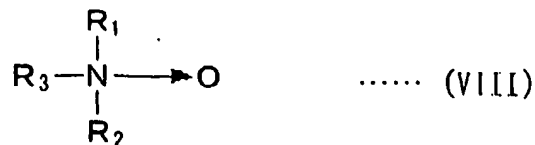
5 (R'は炭素数6~14の炭素鎖、j, k, m, n : j, k, m, n ≤ 20)

化7



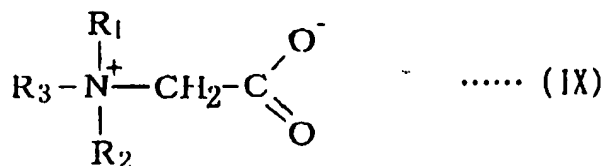
(p, qは0~40)

化8



( (VIII) 式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、 $R_3$  は炭素数10～20のアルキル基もしくはアルケニル基を示す。

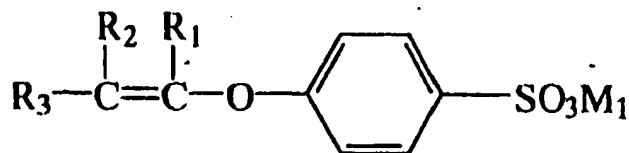
5 (化9)



( (IX) 式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、 $R_3$  はアミド基を含んでもよい炭素数10～16のアルキル基もしくはヤシ油由来のアルキル基を示す。)

特に、本発明において、フッ素系界面活性剤として下記構造式で表わされるパーフルオロアルキルスルホン酸塩を用いることにより、良好な印字品質、特に発色性、紙に対する均染性が著しく向上する。下記構造式で表わされるパーフルオロアルキルスルホン酸塩としては、例えば、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  の組合せが  $C_3F_7$  -、 $CF_3$  -、 $F$  -、又は  $C_4F_9$  -、 $F$ 、 $F$  であり、 $M_1$  が  $Na$  であるものが挙げられ、ネオス社製の FT-110 が良好に用いられる。

15 化10



( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  はパーフルオロアルキル基、フッ素原子のいずれかを表わし、 $M_1$  は  $Li$ 、 $Na$ 、 $K$  のいずれかを表わす。)

さらに本発明の界面活性剤の対イオンとしてリチウムイオン、及び下記一般式で示される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムを用いることにより界面活性剤が優れた溶解安定性を示す。

また、好ましい非イオン系の界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルである一般式 (III)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、  
5 ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテルである一般式 (IV)、一般式 (V)、アセチレングリコール系界面活性剤である一般式 (VII) の活性剤が挙げられる。これらを併用することによりさらに相乗効果として浸透性が挙げられ、これにより色境界にじみが低減され、また文字にじみも少ないインク  
10 が得られる。前記界面活性剤は、単独又は二種以上を混合して用いることができる。

さらに、フッ素系界面活性剤とポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテルである一般式 (IV)、一般式 (V) と併用することにより、著しい浸透性向上がはかられ、これにより色境界にじみが低減され、発色性向上、また文字にじみも少ないインクが得られる。  
15

なお、このインクの pH を 6 以上にすることによりインクの保存安定性が得られ、また、オフィスで使用されているコピー用紙や用箋等は pH が 5 ~ 6 のものが多く、これらの記録紙にインクを 9 ~ 60  $\mu\text{m}$  の微細な吐出口より吐出し重量が 3 ng ~ 50 ng の液滴として 5 ~ 20 m/s で飛翔させ、単色での付着量を  
20 1.5 g/m<sup>2</sup> から 30 g/m<sup>2</sup> として JIS P-8122 試験法によるステキヒトサイズ度が 3 秒以上の所謂普通紙に記録することにより高画質、高解像の記録画像を形成する記録方式を提供することができる。ただし、pH が 9 以上では保存時に一般式 (II) の活性剤では分解による物性変化が起こりやすいため一般式 (II) の活性剤を用いる場合は pH を 6 ~ 9 とすることが好ましい。

25 本発明に用いることができる (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX) の添加量は、0.05 ~ 10 重量%の間でプリンターシステムにより要求されるインク特性に対し所望の浸透性を与えることが可能である。ここで 0.05% 以下ではいずれの場合も 2 色重ね部の境界でのにじみが発生し、10 重量%以上添加する場合は化合物自体が低温で析出しやすこ

とがあり信頼性が悪くなる。

また、フッ素系界面活性剤の添加量は、上記一般式(1)～(IX)の界面活性剤との併用使用により、添加量を少なくでき、0.05～5重量%の間でプリンターシステムにより要求されるインク特性に対し所望の浸透性を与えることが可能である。ここで0.05%以下の併用ではいずれの場合も浸透性向上に顕著な効果がなく、5重量%以上添加する場合は、高温保存における粘度上昇、凝集等信頼性が悪くなる。好ましくは0.1～2重量%の添加量が保存性の観点からも好適に使用できる。

本発明における表面張力は紙への浸透性を示す指標であり、特に表面形成されて1秒以下の短い時間での動的表面張力を示し、飽和時間で測定される静的表面張力とは異なる。測定法としては特開昭63-31237号公報等に記載の従来公知の方法で1秒以下の動的な表面張力を測定できる方法であれば使用できるが、本発明ではWilhelmy式の吊り板式表面張力計を用いて測定した。表面張力の値は40mJ/m<sup>2</sup>以下が好ましく、より好ましくは35mJ/m<sup>2</sup>以下とすると優れた定着性と乾燥性が得られる。

本発明に用いる炭素数8以上、11以下のポリオールまたはグリコールエーテルは、25℃の水中において0.1～4.5重量%未満の間の溶解度を有する部分的に水溶性のポリオールおよび/またはグリコールエーテルを記録用インク全重量に対して0.1～10.0重量%添加することによって、該インクの熱素子への濡れ性が改良され、少量の添加量でも吐出安定性および周波数安定性が得られることが分かった。

①2-エチル-1,3-ヘキサンジオール 溶解度：4.2% (20℃)

②2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール 溶解度：2.0% (25℃)

25℃の水中において0.1～4.5重量%未満の間の溶解度を有する浸透剤は、溶解度が低い代わりに浸透性が非常に高いという長所がある。従って、25℃の水中において0.1～4.5重量%未満の間の溶解度を有する浸透剤と他の溶剤との組み合わせや他の界面活性剤との組み合わせで非常に高浸透性のインクを作成することが可能となる。

本発明のインクには上記着色剤、溶媒、界面活性剤の他に従来より知られている添加剤を加えることができる。

例えば、防腐防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等が本発明に使用できる。

pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響をおよぼさずにpHを7以上に調整できるものであれば、任意の物質を使用することができる。

その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウム等がある。

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等がある。

その目的に応じて水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤等を添加することができる。

次に、本発明のインクセットについて説明する。

インクセットはブラックインクとカラーインクとからなる。カラーインクは上記の色材を含有させるポリマーエマルジョンを含有するカラーインクが適用される。ブラックインクはカラーインクを構成するポリマーエマルジョンを自己分散型カーボンブラックに置き換えた構成に相当するものである。すなわち、ブラックインクと少なくとも1種のカラーインクとからなるインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインクが自己分散型顔料を含有し、グリセリン、1,3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール

- 、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、およびトリメチロールエタンから選ばれた少なくとも1種類以上の湿潤剤（第1の種類のヒドロキシ化合物）を含有し、炭素数8以上で11以下のポリオール（第2の種類のヒドロキシ化合物）またはグリコールエーテル、アニオン、ノニオン、両性界面活性剤から
- 5 選ばれる少なくとも1種類以上の界面活性剤を含有し、水溶性有機溶剤、水を少なくとも含有し、25℃におけるインク粘度が5 mPa・sec以上のインクであって、カラーインクがポリマー微粒子に水不溶性または難溶性の色材を含有させてなるポリマーエマルジョンを含有し、グリセリン、1, 3-ブタンジオール、
- 10 トリエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、およびトリメチロールエタンから選ばれた少なくとも1種類以上の湿潤剤（第1の種類のヒドロキシ化合物）を含有し、炭素数8以上で11以下のポリオール（第2の種類のヒドロキシ化合物）またはグリコールエーテル、水溶性有機溶剤、水を少なくとも含有し、また、アニオン、ノニオン
- 15 、両性界面活性剤を少なくとも1種類以上含有し、かつ、フッ素系界面活性剤を少なくとも1種類以上含有する25℃におけるインク粘度が5 mPa・sec以上のインクであることを特徴とするインクジェット記録用インクセットからなる。

ブラックインクは以下の構成よりなる。

- 20 (i) 自己分散型カーボンブラック
- (ii) 湿潤剤 1-i (グリセリン)
- (iii) 湿潤剤 1-ii (1, 3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、
- 25 トリメチロールエタンから選ばれた少なくとも1種類以上;第1の種類のヒドロキシ化合物)
- (iv) 水溶性有機溶剤
- (v) 界面活性剤
- (vi) 炭素数8以上、11以下のポリオールまたはグリコールエーテル（第2の

種類のヒドロキシ化合物)

(vii) エマルジョン

(viii) 防腐剤

(ix) pH調製剤

5 (x) 純水

色材としては、少なくとも一種の親水性基がカーボンブラックの表面に直接若しくは他の原子団を介して結合した分散剤を使用することなく安定に分散させることができる自己分散型カラー顔料を用いる。この結果、従来のインクのように、カーボンブラックを分散させるための分散剤が不要となる。本発明で使用する自己分散型カーボンブラックとしては、イオン性を有するものが好ましく、アニオン性に帯電したものとカチオン性に帯電したものが好適である。

10 アニオン性親水性基としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3 M$ 、 $-PO_3 H$ 、 $-PO_3 M$ 、 $-PO_3 M_2$ 、 $-SO_2 NH_2$ 、 $-SO_2 NHCOR$  (但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは炭素原子数1~12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表わす。)等が挙げられる。本発明においては、これらの中で、特に、 $-COOM$ 、 $-SO_3 M$ がカラー顔料表面に結合されたものを用いることが好ましい。

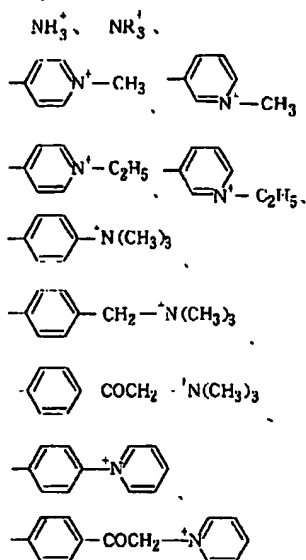
20 また、上記親水性基中の「M」は、アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、有機アンモニウムとしては、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウムが挙げられる。アニオン性に帯電したカラー顔料を得る方法としては、カラー顔料表面に $-COONa$ を導入する方法として、例えば、カラー顔料を次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法、スルホン化による方法、ジアゾニウム塩を反応させる方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれらに限定されるわけではない。

25 カチオン性親水性基としては、例えば、第4級アンモニウム基が好ましく、より好ましくは、下記表に示す第4級アンモニウム基が挙げられ、本発明においては、これらのいずれかがカーボンブラック表面に結合されたものが色材として好



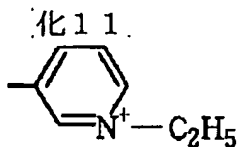
ましく使用される。

表 2



(上記式中、Rは、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基のいずれかを表わす。)

- 5 上記した様な親水基が結合されたカチオン性の自己分散型カーボンブラックを製造する方法としては、例えば、下記に示す構造のN-エチルピリジル基を結合させる方法としては、カーボンブラックを3-アミノ-N-エチルピリジウムブロマイドで処理する方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれに限定されない。



- 10 また、本発明においては、上記に挙げた様な親水性基が、他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合されていてもよい。他の原子団としては、例えば、炭素原子数1~12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基が挙げられる。上記した親水性基が他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合する場合の具体例としては、例えば、 $-\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{PhSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_3^+$  (但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。)等が挙げられるが、勿論、本発明はこれらに限定されない。

本発明のインクセットのブラックインクに用いる自己分散型カーボンブラックは、カーボンブラック表面の親水性基によってカチオン性もしくはアニオン性に帯電しており、そのイオンの反発によって水分散性を有し、また、その親水性基により親水性も向上している。そのため、長期間放置されても、顔料の粒径や粘度が増大したりすることなく水性媒体中に安定して分散された水性顔料インクが得られる。ブラックインクの極性はインクセットを構成するカラーインクの極性と逆極性にした場合には最も色境界にじみの少ない画像がえられるが、本発明のインクセットにおいては、高粘度低表面張力の浸透性に優れたインクを構成できるので、カラーインクとブラックインクの極性が同じインクセットであっても色境界にじみは非常に少なく、ノズルの維持機構やノズルプレート上でインクが混合した場合にも極端な凝集増粘が起こることなく、取り扱い性に優れたインクセットが得られる。

インクセットのブラックインクに用いられる他の構成材料は色材を含有するポリマー微粒子を含有するインクに記載した材料がそのまま適用できる。

15 なお、ブラックインクにのみ用いて好適なものとして樹脂エマルジョンが挙げられる。

樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次の様な樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としてはアクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂などが挙げられる。

20 本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5~100nm程度である。

25 これらの樹脂エマルジョンは、樹脂粒子を、場合によって界面活性剤とともに水に混合することによって得ることができる。

例えば、アクリル系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂のエマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステルまたはスチレンと、(メタ)アクリル酸エステルと、場合により(メタ)アクリル酸エステルと、界面活性剤とを水に混合すること

によって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常10 : 1 ~ 5 : 1程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲に満たない場合、エマルジョンとなりにくく、また前記範囲を超える場合、インクの耐水性が低下したり、浸透性が悪化する傾向があるので好ましくない。

- 5 前記エマルジョンの分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂100重量部に対して水60~400重量部、好ましくは100~200の範囲が適当である。

市販の樹脂エマルジョンとしては、マイクロジェルE-1002、E-5002 (スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製)、ボンコート4001 (アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)、ボンコート5454 (スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)、SAE-1014 (スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製)、サイビノールSK-200 (アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製)などが挙げられる。

- 15 本発明に使用するインクは、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインクの0.1~40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1~25重量%の範囲である。

樹脂エマルジョンは、増粘・凝集する性質を持ち、着色成分の浸透を抑制し、さらに記録材への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類  
20 によっては記録材上で皮膜を形成し、印刷物の耐擦性をも向上させる効果を有する。

以下、本発明の記録液を収容した記録液カートリッジおよび記録液カートリッジを具備するインクジェット記録装置について、図面を参照して説明するが、  
25 以下は構成例のひとつに過ぎず、本発明になんら限定を加えるものではない。

図1は、本発明の記録液を収容した記録液収容部を備えたインクカートリッジを搭載するシリアル型インクジェット記録装置の機構部の概略正面図である。

このインクジェット記録装置の機構部は、両側の側板(1)、(2)間に主支持ガイドロッド(3)及び従支持ガイドロッド(4)を略水平な位置関係で横架

- し、これらの主支持ガイドロッド（3）及び従支持ガイドロッド（4）でキャリッジユニット（5）を主走査方向に摺動自在に支持している。キャリッジユニット（5）には、それぞれイエロー（Y）インク、マゼンタ（M）インク、シアン（C）インク、ブラック（Bk）インクをそれぞれ吐出する4個のヘッド（6）
- 5 を、その吐出面（ノズル面；撥インク性皮膜層が共析メッキされているノズル面）（6a）を下方に向けて搭載し、またキャリッジユニット（5）のヘッド（6）の上側には4個のヘッド（6）に各々インクを供給するための各色のインク供給体である4個のインクカートリッジ（7y）、（7m）、（7c）、（7k）を交換可能に搭載している。
- 10 そして、キャリッジユニット（5）は主走査モータ（8）で回転される駆動プーリ（駆動タイミングプーリ）（9）と従動プーリ（アイドルプーリ）（10）との間に張装したタイミングベルト（11）に連結して、主走査モータ（8）を駆動制御することによってキャリッジ（5）、即ち4個のヘッド（6）を主走査方向に移動するようにしている。
- 15 また、側板（1）、（2）をつなぐ底板（12）上にサブフレーム（13）、（14）を立設し、このサブフレーム（13）、（14）間に用紙（16）を主走査方向と直交する副走査方向に送るための搬送ローラ（15）を回転自在に保持している。そして、サブフレーム（14）側方に副走査モータ（17）を配設し、この副走査モータ（17）の回転を搬送ローラ（15）に伝達するために、
- 20 副走査モータ（17）の回転軸に固定したギヤ（18）と搬送ローラ（15）の軸に固定したギヤ（19）とを備えている。
- さらに、側板（1）とサブフレーム（13）の間には、ヘッド（6）の信頼性維持回復機構（以下、「サブシステム」という。）（21）を配置している。サブシステム（21）は、各ヘッド（6）の吐出面をキャッピングする4個のキ
- 25 ャップ手段（22）をホルダ（23）で保持し、このホルダ（23）をリンク部材（24）で揺動可能に保持して、キャリッジユニット（5）の主走査方向の移動でホルダ（23）に設けた係合部（25）にキャリッジユニット（5）が当接することで、キャリッジユニット（5）の移動に従ってホルダ（23）がリフトアップしてキャップ手段（22）でインクジェットヘッド（6）の吐出面（6a

)をキャッピングし、キャリッジユニット(5)が印写領域側へ移動することで、キャリッジユニット(5)の移動に従ってホルダ(23)がリフトダウンしてキャップ手段(22)がインクジェットヘッド(6)の吐出面(6a)から離れるようにしている。

- 5- なお、キャップ手段(22)は、それぞれ吸引チューブ(26)を介して吸引ポンプ(27)に接続すると共に、大気開放口を形成して、大気開放チューブ及び大気開放バルブを介して大気に連通している。また、吸引ポンプ(27)は吸引した廃液を、ドレインチューブ等を介して図示しない廃液貯留槽に排出する。さらに、ホルダ(23)の側方には、インクジェットヘッド(6)の吐出面(6
- 10 a)をワイピングする繊維部材、発泡部材或いはゴム等の弾性部材からなるワイピング手段であるワイパブレード(28)をブレードアーム(29)に取り付け、このブレードアーム(29)は揺動可能に軸支し、図示しない駆動手段で回動されるカム(29)の回転によって揺動させるようにしている。

次に、インクカートリッジ(7)について、図2、図3を参照して説明する。

- 15 ここで、図2は、記録装置に装填する前のインクカートリッジの外観斜視図、図3はインクカートリッジの正断面図を表わしたものである。

インクカートリッジ(7)は、図3に示すように、カートリッジ本体(41)内に所要の色のインクを吸収させたインク吸収体(42)を收容してなる。カートリッジ本体(41)は、上部に広い開口を有するケース(43)の上部開口に

20 上蓋部材(44)を接着又は溶着して形成したものであり、例えば樹脂成型品からなる。また、インク吸収体(42)は、ウレタンフォーム体等の多孔質体からなり、カートリッジ本体(41)内に圧縮して挿入した後、インクを吸収させている。

カートリッジ本体(41)のケース(43)底部には記録ヘッド(6)へインクを供給するためのインク供給口(45)を形成し、このインク供給口(45)

25 内周面にはシールリング(46)を嵌着している。また、上蓋部材(44)には大気開放口(47)を形成している。

そして、カートリッジ本体(41)には、装填前の状態で、インク供給口(45)を塞ぐと共に装填時や輸送時などのカートリッジ取り扱い時、或いは真空包

装時による幅広側壁に係る圧力でケース（４３）が圧縮変形されて内部のインクが漏洩することを防止するため、キャップ部材（５０）を装着している。

また、大気開放口（４７）は、図２に示すように、酸素透過率が $100\text{ ml/m}^2$ 以上のフィルム状シール部材（５５）を上蓋部材（４４）に貼着してシールしている。このシール部材（５５）は大気開放口（４７）と共にその周囲に形成した複数本の溝（４８）をもシールする大きさにしている。このように大気開放口（４７）を酸素透過率が $100\text{ ml/m}^2$ 以上のシール部材（５５）でシールすることで、インクカートリッジ（７）を透気性のないアルミラミネートフィルム等の包装部材を用いて減圧状態で包装することにより、インク充填時やインク吸収体（４２）とカートリッジ本体（４１）との間に生じる空間（Ａ）（図３参照）にある大気のためにインク中に気体が溶存したときでも、シール部材（５５）を介してインク中の空気が真空度の高いカートリッジ本体（４１）外の包装部材との間の空間に排出され、インクの脱気度が向上する。

また、図４は、本発明の記録液（インク）を収容したインク（記録液）収容部と、記録液滴を吐出させるためのヘッド部を備えた記録カートリッジの構成例を示したものである。

すなわち、記録ユニット（３０）は、シリアルタイプのものであり、インクジェットヘッド（３３）と、このインクジェットヘッド（３３）に供給される記録液を収容するインクタンク（４９）と、このインクタンク（４９）内を密閉する蓋部材とで主要部が構成される。インクジェットヘッド（３３）には、記録液を吐出するための多数のノズル（３２）が形成されている。インク（記録液）はインクタンク（４９）から、図示しないインク供給管を介して、やはり図示しない共通液室へと導かれ、電極（３１）より入力される記録装置本体からの電気信号に応じて、ノズル（３２）より吐出される。このようなタイプの記録ユニットは、構成上、安価に製造できるタイプのヘッド、いわゆるサーマル方式、バブル方式と呼ばれ、熱エネルギーを駆動の動力源とするヘッドに適した構造である。

本発明のインクは、バブルやサーマル方式等の記録方法において、上記成分を添加することによって、熱素子への滯れ性が改良されるため、少量の添加量でも吐出安定性及び周波数安定性が得られ、かつ安全性も高く、非常に適している。

また、本発明のインクは熱エネルギーを作用させてインク吐出を行なう記録方法のみならず、力学的エネルギーを作用させてインク吐出を行なう記録方法においても適している。

ここでは、前述のようなシリアル型インクジェット記録装置を説明したが、本発明の記録液は、ノズルを千鳥など任意の配列で、目的とする画像の解像度と同じか数分の1程度の密度に集積し、記録媒体の幅以上に配列させた、いわゆるラインヘッドを有する記録装置に適用することも可能である。

また、ここでいう記録装置とは、PCやデジカメ用の出力プリンタのみならず、ファックスやスキャナ、電話などと組み合わせた複合的な機能を有する装置であつても構わない。

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例に記載の各成分の量(%)は重量基準である。

#### 15 <調製例1>

フタロシアニン顔料含有ポリマー微粒子分散体の調整

特開2001-139849号公報の調製例3を参考に、すなわち、以下に記述するように追試調製した。

まず始めに、ポリマー溶液の調製として、機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管及び滴下ロートを備えた1Lフラスコ内を十分に窒素ガスで置換した後、スチレン11.2g、アクリル酸2.8g、ラウリルメタクリレート12.0g、ポリエチレングリコールメタクリレート4.0g、スチレンマクロマー(東亜合成(株)製、商品名:AS-6)4.0g及びメルカプトエタノール0.4gを仕込み、65℃に昇温した。次にスチレン100.8g、アクリル酸25.2g、ラウリルメタクリレート108.0g、ポリエチレングリコールメタクリレート36.0g、ヒドロキシエチルメタクリレート60.0g、スチレンマクロマー(東亜合成(株)製、商品名:AS-6)36.0g、メルカプトエタノール3.6g、アゾビスジメチルバレロニトリル2.4g及びメチルエチルケトン18gの混合溶液を2.5時間かけてフラスコ内に滴下した。

滴下終了後、アゾビスジメチルバレロニトリル0.8g及びメチルエチルケトン18gの混合溶液を0.5時間かけてフラスコ内に滴下した。65℃で1時間熟成した後、アゾビスジメチルバレロニトリル0.8gを添加し、更に1時間熟成した。反応終了後、フラスコ内に、メチルエチルケトン364gを添加し、濃度50%のポリマー溶液800gを得た。次にポリマー溶液の一部を乾燥し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（標準：ポリスチレン、溶媒：テトラヒドロフラン）で測定したところ、重量平均分子量は15000であった。

前述で得られたポリマー溶液28g、銅フタロシアニン顔料26g、1mol/L水酸化カリウム水溶液13.6g、メチルエチルケトン20g及びイオン交換水30gを十分に攪拌した。その後、3本ロールミル（株）ノリタケカンパニー製、商品名：NR-84A）を用いて20回混練した。得られたペーストをイオン交換水200gに投入し、十分に攪拌した後、エバポレーターを用いてメチルエチルケトン及び水を留去し、固形分量が20.0wt%の青色のポリマー微粒子分散体160gを得た。

15 ポリマー微粒子のマイクロトラックUPAで測定した平均粒子径（D50%）は93nmであった。

#### <調製例2>

##### ジメチルキナクリドン顔料含有ポリマー微粒子分散体の調整

調製例1のフタロシアニン顔料をピグメントレッド122に変更したほかは調製例1と同様にして赤紫色のポリマー微粒子分散体を得た。ポリマー微粒子のマイクロトラックUPAで測定した平均粒子径（D50%）は127nmであった。

#### <調製例3>

##### モノアゾ黄色顔料含有ポリマー微粒子分散体の調整

25 調製例1のフタロシアニン顔料をピグメントイエロー74に変更したほかは調製例1と同様にして黄色のポリマー微粒子分散体を得た。ポリマー微粒子のマイクロトラックUPAで測定した平均粒子径（D50%）は76nmであった。

#### <調製例4>

##### カーボンブラック含有ポリマー微粒子分散体の調整



調製例1のフタロシアニン顔料をカーボンブラック（デグサ社FW100）に変更したほかは調製例1と同様にして黒色のポリマー微粒子分散体を得た。ポリマー微粒子のマイクロトラックUPAで測定した平均粒子径（D50%）は104nmであった。

5 <調製例5>

ジアゾ化合物処理したカーボンブラック分散液1

表面積が $230\text{m}^2/\text{g}$ でDBP吸油量が $70\text{ml}/100\text{g}$ のカーボンブラック100gと、p-アミノ-N-安息香酸34gとを水750gに混合分散し、これに硝酸16gを滴下して70℃で攪拌した。5分後、50gの水に11gの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを10倍に希釈し遠心処理し粗大粒子を除き、pHをジエタノールアミンにて調整しpH8-9とし、限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のカーボンブラック分散液とした。このものをポリプロピレンの $0.5\mu\text{m}$ フィルターにてカーボンブラック分散液1とした。マイクロトラックUPAで測定した平均粒子径（D50%）は99nmであった。

<調製例6>

次亜塩素酸処理したカーボンブラック分散液2

市販のpH2.5の酸性カーボンブラック（キャボット社製 商品名モナーク1300）300gを水1000ミリリットルに良く混合した後に次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）450gを滴下して、100~105℃で8時間攪拌した。この液に更に次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）100gを加え、横型分散機で3時間分散した。得られたスラリーを水で10倍に希釈し、水酸化リチウムにてpHを調整し、電導度 $0.2\text{mS}/\text{cm}$ まで限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のカーボンブラック分散液とした。遠心処理により粗大粒子を除き、さらに1ミクロンのナイロンフィルターで濾過しカーボンブラック分散液2とした。マイクロトラックUPAで測定した平均粒子径（D50%）は95nmであった。

<調製例7>

スルホン化剤処理したカーボンブラック分散液3

市販のカーボンブラック顔料（デグサ社製「プリンテックス#85」）150gをスルホラン400ml中に良く混合し、ビーズミルで微分散後、アミド硫酸15gを添加して140～150℃で10時間攪拌した。得られたスラリーをイオン交換水1000ml中に投入し、1200-0rpmで遠心分離機により表面

5 処理カーボンブラックウエットケーキを得る。このカーボンブラックウエットケーキを2000mlのイオン交換水中に再分散し、水酸化リチウムにてpHを調整し、限外濾過膜により脱塩濃縮し顔料濃度10重量%のカーボンブラック分散液とした。このものを1ミクロンのナイロンフィルターで濾過しカーボンブラック分散液3とした。平均粒子径は80nmであった。

10 <調製例8>

ジアゾ化合物処理したカーボンブラック分散液4（カチオン性）

調製例5のp-アミノ-N-安息香酸の代わりにN-（4-アミノフェニル）ピリジニウムクロリドを用いてカーボンブラック分散液4とした。

<実施例1>

15 下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液にて調整した。その後、平均孔径0.8μmのメンブレンフィルターで濾過を行ないインク組成物を得た。

	調製例1のフトロシアニン顔料含有ポリマー微粒子	8.0wt%
		(固形分として)
20	1,3-ブタンジオール	22.5wt%
	グリセロール	7.5wt%
	2-ピロリドン	2.0wt%
	一般式(IV) (R: C12, n=9)	2.0wt%
	2-エチル-1,3-ヘキサジオール	2.0wt%
25	FT-110 (株)ネオス社製)	0.5wt%
	プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
	イオン交換水	残量

<実施例2>

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9

にしてインク組成物を調製した。

	調製例2のジメチルキナクリドン顔料含有ポリマー微粒子	8.0wt%
		(固形分として)
	1, 3-ブタンジオール	22.5wt%
5	グリセロール	7.5wt%
	N-メチル-2-ピロリドン	2.0wt%
	ユニセーフA-LY (日本油脂社製両性活性剤)	2.0wt%
	2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0wt%
	FT-110 ((株)ネオス社製)	0.5wt%
10	プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
	イオン交換水	残量

<実施例3>

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

15	調製例3のモノアゾ黄色顔料含有ポリマー微粒子	8.0wt%
		(固形分として)
	2-メチル-2, 4-ペンタンジオール	22.5wt%
	グリセロール	7.5wt%
	2-ピロリドン	5.0wt%
20	具体例(III)の活性剤(R=C6、k=5)	2.0wt%
	2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0wt%
	FT-250 ((株)ネオス社製)	0.5wt%
	プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
	イオン交換水	残量

25 <実施例4>

ブラック顔料インク

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にしてインク組成物を調製した。

	調製例4のカーボンブラック含有ポリマー微粒子	8.0wt%
--	------------------------	--------

		(固形分として)
	ジプロピレングリコール	20.0wt%
	グリセロール	10.0wt%
	N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	2.0wt%
5	ニッサンアノンBL-SF (日本油脂社製両性活性剤)	2.0wt%
	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.0wt%
	FT-250 ((株)ネオス社製)	0.5wt%
	プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
	イオン交換水	残量
10	<実施例5>	
	下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。	
	調製例1のフタロシアニン顔料含有ポリマー微粒子	12.0wt%
		(固形分として)
15	2,3-ブタンジオール	22.5wt%
	グリセロール	7.5wt%
	N-メチル-2-ピロリドン	3.0wt%
	一般式(IV) (R: C12, n=9)	2.0wt%
	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.0wt%
20	FT-250 ((株)ネオス社製)	0.5wt%
	プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
	イオン交換水	残量
	<実施例6>	
	下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。	
25	調製例2のジメチルキナクリドン顔料含有ポリマー微粒子	12.0wt%
		(固形分として)
	ジプロピレングリコール	15.0wt%

	グリセロール	15.0 wt %
	N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	5.0 wt %
	一般式 (IV) (R : C <sub>12</sub> , n = 9)	2.0 wt %
	2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0 wt %
5	FT-110 (株) ネオス社製)	0.5 wt %
	プロキセルLV (防腐剤)	0.2 wt %
	イオン交換水	残量

## &lt;実施例7&gt;

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

	調製例3のモノアゾ黄色顔料含有ポリマー微粒子	12.0 wt %
	(固形分として)	
	1, 3-プロパンジオール	22.5 wt %
	グリセロール	7.5 wt %
15	2-ピロリドン	5.0 wt %
	一般式 (V) (R : C <sub>10</sub> , j = 2, k = 7)	2.0 wt %
	2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0 wt %
	FT-251 (株) ネオス社製)	0.5 wt %
	プロキセルLV (防腐剤)	0.2 wt %
20	イオン交換水	残量

## &lt;実施例8&gt;

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

	調製例5のジアゾ化合物処理したカーボンブラック分散液1	
25		8.0 wt %
	(固形分として)	
	1, 3-ブタンジオール	22.5 wt %
	グリセロール	7.5 wt %
	N-メチル-2-ピロリドン	2.0 wt %

	一般式 (V) (R : C 1 0、j = 2、k = 1 0)	2. 0 w t %
	2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2. 0 w t %
	FT-251 ( (株) ネオス社製)	0. 5 w t %
	エマルジョン	3. 0 w t %
5	プロキセルLV (防腐剤)	0. 2 w t %
	イオン交換水	残量

<実施例9>

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

10	調製例1のフタロシアニン顔料含有ポリマー微粒子	15. 0 w t %
	(固形分として)	
	1, 6-ヘキサジオール	15. 0 w t %
	グリセロール	15. 0 w t %
	N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	2. 0 w t %
15	一般式 (V) (R : C 1 0、j = 2、k = 7)	2. 0 w t %
	2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2. 0 w t %
	FT-250 ( (株) ネオス社製)	0. 5 w t %
	プロキセルLV (防腐剤)	0. 2 w t %
	イオン交換水	残量

20 <実施例10>

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

	調製例2のジメチルキナクリドン顔料含有ポリマー微粒子	15. 0 w t %
	(固形分として)	
25	1, 6-ヘキサジオール	22. 5 w t %
	グリセロール	7. 5 w t %
	2-ピロリドン	3. 0 w t %
	一般式 (V) (R : C 1 0、j = 2、k = 1 0)	2. 0 w t %

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0 wt %
FT-250 (株)ネオス社製)	0.5 wt %
プロキセルLV (防腐剤)	0.2 wt %
イオン交換水	残量

## 5 &lt;実施例11&gt;

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にしてインク組成物を調製した。

調製例3のモノアゾ黄色顔料含有ポリマー微粒子	15.0 wt %
	(固形分として)
10 2-メチル-2, 4-ペンタンジオール	22.5 wt %
グリセロール	7.5 wt %
N-メチル-2-ピロリドン	5.0 wt %
一般式(V) (R: C10, j=2, k=10)	2.0 wt %
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0 wt %
15 FT-250 (株)ネオス社製)	0.5 wt %
プロキセルLV (防腐剤)	0.2 wt %
イオン交換水	残量

## &lt;実施例12&gt;

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にしてインク組成物を調製した。

調製例6の次亜塩素酸処理したカーボンブラック分散液2	10.0 wt %
1, 2, 6-ヘキサントリオール	30.0 wt %
グリセロール	10.0 wt %
25 N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	5.0 wt %
ユニセーフA-LY (日本油脂社製両性活性剤)	2.0 wt %
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0 wt %
FT-110 (株)ネオス社製)	0.5 wt %
エマルジョン	3.0 wt %

プロキセルLV (防腐剤) 0.2 wt %

イオン交換水 残量

<実施例13>

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にしてインク組成物を調製した。

調製例7のスルホン化剤処理したカーボンブラック分散液3

		10.0 wt %
	トリメチロールプロパン	20.0 wt %
	グリセロール	20.0 wt %
10	2-ピロリドン	4.0 wt %
	ニッサンアノンBL-SF (日本油脂社製両性活性剤)	2.0 wt %
	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.0 wt %
	FT-250 (株)ネオス社製)	0.5 wt %
	エマルジョン	3.0 wt %
15	プロキセルLV (防腐剤)	0.2 wt %
	イオン交換水	残量

<実施例14>

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

20	調製例8のジアゾ化合物処理したカーボンブラック分散液4 (カチオン性)	8.0 wt %
	トリメチロールエタン	22.5 wt %
	グリセロール	7.5 wt %
	N-メチル-2-ピロリドン	2.0 wt %
25	ニッサンアノンBL-SF (日本油脂社製両性活性剤)	2.0 wt %
	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール	2.0 wt %
	FT-250 (株)ネオス社製)	0.5 wt %
	エマルジョン	3.0 wt %
	プロキセルLV (防腐剤)	0.2 wt %



イオン交換水

残量

## &lt;比較例 1&gt;

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液にて調整した。その後、平均孔径0.8 $\mu$ mのメンブレンフィルターで

5 濾過を行ないインク組成物を得た。

	調製例1のフタロシアニン顔料含有ポリマー微粒子	5.0wt%
	ジエチレングリコール	15.0wt%
	グリセロール	5.0wt%
	2-ピロリドン	2.0wt%
10.	ECTD-3NEX (日光ケミカルズ製アニオン系界面活性剤)	
		1.0wt%
	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.0wt%
	エマルジョン	3.0wt%
	プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
15	イオン交換水	残量

## &lt;比較例 2&gt;

下記組成物を用いる以外は比較例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

	調製例2のジメチルキナクリドン顔料含有ポリマー微粒子	6.0wt%
20	ジエチレングリコール	15.0wt%
	グリセロール	5.0wt%
	N-メチル-2-ピロリドン	2.0wt%
	ECTD-6NEX (日光ケミカルズ製アニオン系界面活性剤)	
		1.0wt%
25	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール	2.0wt%
	プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
	イオン交換水	残量

## &lt;比較例 3&gt;

下記組成物を用いる以外は比較例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9に

してインク組成物を調製した。

	調製例3のモノアゾ黄色顔料含有ポリマー微粒子	5.0wt%
	トリエチレングリコール	15.0wt%
	グリセロール	5.0wt%
5	N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	2.0wt%
	ユニセーフA-LY (日本油脂社製両性活性剤)	2.0wt%
	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.0wt%
	エマルジョン	3.0wt%
	プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
10	イオン交換水	残量

<比較例4>

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にしてインク組成物を調製した。

	調製例5のジアゾ化合物処理したカーボンブラック分散液1	4.0wt%
15		(顔料固形分)
	エチレングリコール	15.0wt%
	グリセロール	5.0wt%
	2-ピロリドン	2.0wt%
20	ニッサンアノンBL-SF (日本油脂社製両性活性剤)	2.0wt%
	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール	2.0wt%
	プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
	イオン交換水	残量

実施例1~14と比較例1~4のインク組成物の顔料濃度と湿潤剤濃度とインク粘度を表3に示す。

表 3

		顔料固形 分濃度 (wt%)	湿潤剤 濃度 (wt%)	粘度cps (25℃)	表面張力 (mN/m)
インクセット1	実施例 1 CYAN	8.0	30.0	7.52	24.3
	実施例 2 MAG	8.0	30.0	7.38	23.8
	実施例 3 YEL	8.0	30.0	7.11	24.7
	実施例 4 BK	8.0	30.0	7.89	28.2
インクセット2	実施例 5 CYAN	12.0	30.0	8.78	24.5
	実施例 6 MAG	12.0	30.0	9.24	24.8
	実施例 7 YEL	12.0	30.0	8.89	24.2
	実施例 8 BK	8.0	30.0	8.14	26.8
インクセット3	実施例 9 CYAN	15.0	30.0	9.34	25.3
	実施例10 MAG	15.0	30.0	10.22	24.9
	実施例11 YEL	15.0	30.0	9.58	25.4
	実施例12 Bk	10.0	40.0	10.33	26.2
インクセット4※	実施例13 BK	10.0	40.0	7.46	26.7
インクセット5※	実施例14 Bk	8.0	30.0	7.06	28.3
インクセット 比較1	比較例 1	5.0	20.0	2.55	34.2
	比較例 2	6.0	20.0	2.89	33.8
	比較例 3	5.0	20.0	2.99	35.3
	比較例 4	4.0	20.0	3.04	34.8

次に、上記実施例 1～14 及び比較例 1～4 について表 3 のシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックからなるインクセット 1～5、インクセット比較 1 にて下記の試験を行なった。

※インクセット 4、5 はインクセット 2 のブラックインクを置き換えて使用した

## 評価方法

## (1) 画像の鮮明性

(i) インクジェットプリンターEM-900 (セイコーエプソン株式会社製)にて、ヘッドの駆動電圧、周波数、パルス幅を変え、下記の各紙に印刷を行なった。印刷パターンは、イエロー、マゼンタ、シアンの各カラー顔料インクは100% dutyで印字し、本発明の黒インクを充填したブラックインクは文字を同時に印刷した。印字条件は、Mjが35pl、Vjが20m/sec、周波数が1kHz、記録密度は360dpi、ワンパス印字とした。

(ii) リコー製インクジェットプリンターIPSIO Jet300のヘッドの駆動電圧、周波数、パルス幅を変え、(i)と同条件にしてワンパス印字でべた及び文字を印字した。

印字乾燥後、2色重ね部境界の滲み、画像滲み、色調、画像濃度を目視及び反射型カラー分光測色濃度計(X-Rite社製)により総合的に調べ、評価基準にしたがって判定した。用いた印刷試験用紙を以下に示す。

- 15 ①マイペーパー (株式会社NBSリコー製)
- ②紙源S・再生紙 (株式会社NBSリコー製)
- ③PB紙 (キャノン株式会社製)
- ④マルチエース (富士ゼロックスオフィスサプライ株式会社製)
- ⑤やまゆり紙 (本州製紙株式会社製・再生紙)
- 20 ⑥LH紙 (富士ゼロックスオフィスサプライ株式会社製)
- ⑦Xerox 4024紙 (富士ゼロックスオフィスサプライ株式会社製)
- ⑧Neenah Bond紙 (キンバリークラーク社製)

## 判定基準

- ◎：全紙滲みの発生なく鮮明な印刷である。
- 25 ○：一部の用紙(再生紙)にひげ状の滲みの発生がある。
- △：全紙にひげ状の滲みの発生がある。
- ×：文字の輪郭がはっきりしないほど滲みが発生している。

## (2) 画像の乾燥性

印字後の画像に一定条件で濾紙を押しつけインクが濾紙に転写しなくなるまで

の時間を測定した。いずれの紙でも10秒以内で乾燥した場合に○と判定した。

### (3) 保存安定性

各インクをポリエチレン容器に入れ、 $-20^{\circ}\text{C}$ 、 $5^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $70^{\circ}\text{C}$ でそれぞれの条件下で3カ月保存し、保存後の表面張力、粘度、及び沈殿物析出の有無を調べた。どの条件で保存しても、物性等の変化がないものを○とした。

### (4) 印字休止時の信頼性

リコー製プリンターIPSIO Jet 300のヘッドを用いてプリンター動作中にキャップ、クリーニング等が行なわれないでどれだけ印字休止しても復帰できるかを調べ、どれだけの時間(秒)で噴射方向がずれるか、あるいは吐出液10滴の重量が変化するかでその信頼性を評価した結果を表4に示す。

表4

		フェリリン ゲ	カラー プリント	画像温 度	歪抜け 度	RGB 色調	乾燥性	保存性	信頼性
インクセット 1	実施例1	◎	◎	1.16	0.04	○	1sec>	○	600sec<
	実施例2	◎	◎	1.14	0.04		1sec>	○	600sec<
	実施例3	◎	◎	1.13	0.03		1sec>	○	600sec<
	実施例4	◎	◎	1.34	0.05		1sec>	◎	600sec<
インクセット 2	実施例5	◎	◎	1.26	0.03	◎	1sec>	◎	600sec<
	実施例6	◎	◎	1.23	0.04		1sec>	○	600sec<
	実施例7	◎	◎	1.22	0.04		1sec>	◎	600sec<
	実施例8	◎	◎	1.43	0.03		1sec>	◎	600sec<
インクセット 3	実施例9	◎	◎	1.38	0.04	◎	1sec>	○	600sec<
	実施例10	◎	◎	1.29	0.04		1sec>	◎	600sec<
	実施例11	◎	◎	1.26	0.03		1sec>	◎	600sec<
	実施例12	◎	◎	1.51	0.03		1sec>	○	600sec<
インクセット 4	実施例13	◎	◎	1.46	0.03	-	1sec>	◎	600sec<
インクセット 5	実施例14	◎	◎	1.43	0.04	-	1sec>	◎	600sec<
インクセット 比較1	比較例1	○	△	1.02	0.14	×	1sec>	○	600sec<
	比較例2	○	△	0.99	0.14		1sec>	○	600sec<
	比較例3	○	△	0.90	0.10		1sec>	○	600sec<
	比較例4	○	△	1.11	0.19		1sec>	○	600sec<

### <調製例9> (カーボンブラック分散液の調製)

市販のpH2.5の酸性カーボンブラック(キャボット社製、商品名:モナー  
ク1300)300gを水1000ミリリットルに良く混合した後に次亜塩素酸  
15 ソーダ(有効塩素濃度12%)450gを滴下して、 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ で8時間  
攪拌した。この液に更に次亜塩素酸ソーダ(有効塩素濃度12%)100gを加  
え、横型分散機で3時間分散した。得られたスラリーを水で10倍に希釈し、水

酸化リチウムにてpHを調整し、電導度0.2mS/cmまで限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のカーボンブラック分散液とした。遠心処理により粗大粒子を除き、さらに1ミクロンのナイロンフィルターで濾過しカーボンブラック分散液とした。マイクロトラックUPAで測定した平均粒子径(D50%)は95nmであった。

以下では、上記調製例1~8及び調製例9で得たポリマー微粒子分散体及びカーボンブラック分散液を用いてインク組成物を調製(製造)した。これらの調製例は前記調製例1~14との混合を避けるため「製造例1~14」と表示し、以下の製造例1~14で得られたインク組成物の粘度及び表面張力の値を後掲の表10.5に示した。

#### <製造例1>

下記処方 of インク組成物を作製し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液にて調製した。その後、平均孔径0.8μmのメンブレンフィルターで濾過を行ないインク組成物を得た。

15	調製例1の銅フタロシアニン顔料含有ポリマー微粒子分散体	20.0wt%
	1,3-ブタンジオール	23.0wt%
	グリセリン	8.6wt%
	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.0wt%
	FT-110(株)ネオス社製	0.5wt%
20	プロキセルLV(アベシア社製)	0.2wt%

イオン交換水を加えて100%とした。

#### <製造例2>

下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にしてインク組成物を調製した。

25	調製例2のジメチルキナクリドン顔料含有ポリマー微粒子分散体	20.0wt%
	1,3-ブタンジオール	24.5wt%
	グリセリン	9.0wt%
	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.0wt%

FT-110 (株)ネオス社製	0.5 wt%
プロキセルLV (アベシア社製)	0.2 wt%

イオン交換水を加えて100%とした。

<製造例3>

- 5 下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

調製例3のモノアゾ黄色顔料含有ポリマー微粒子分散体	20.0 wt%
1, 3-ブタンジオール	24.5 wt%
グリセリン	9.0 wt%

- 10 2-エチル-1, 3-ヘキサジオール 2.0 wt%
- |                  |         |
|------------------|---------|
| FT-110 (株)ネオス社製  | 0.5 wt% |
| プロキセルLV (アベシア社製) | 0.2 wt% |

イオン交換水を加えて100%とした。

<製造例4>ブラック顔料インク

- 15 下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にしてインク組成物を調製した。

調製例9のカーボンブラック分散液	20.0 wt%
1, 3-ブタンジオール	22.5 wt%
グリセリン	7.5 wt%

- 20 2-ピロリドン 2.0 wt%
- |                    |          |
|--------------------|----------|
| 一般式(IV)のR:C12、n=9  | 2.0 wt%  |
| 2-エチル-1, 3-ヘキサジオール | 2.0 wt%  |
| FT-110 (株)ネオス社製    | 0.15 wt% |
| プロキセルLV (アベシア社製)   | 0.2 wt%  |

- 25 イオン交換水を加えて100%とした。

<製造例5>

下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

調製例1の銅フタロシアニン顔料含有ポリマー微粒子分散体	20.0 wt%
-----------------------------	----------

	1, 3-ブタンジオール	22.5 wt %
	グリセリン	7.5 wt %
	2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0 wt %
	一般式 (IV) の R : C <sub>12</sub> , n = 9	2.0 wt %
5	FT-110 (株) ネオス社製	0.5 wt %
	プロキセルLV (アベシア社製)	0.2 wt %

イオン交換水を加えて100%とした。

<製造例6>

下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

調製例2のジメチルキナクリドン顔料含有ポリマー微粒子分散体

		20.0 wt %
	1, 3-ブタンジオール	22.5 wt %
	グリセリン	7.5 wt %
15	2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0 wt %
	一般式 (IV) の R : C <sub>12</sub> , n = 9	2.0 wt %
	FT-110 (株) ネオス社製	0.5 wt %
	プロキセルLV (アベシア社製)	0.2 wt %

イオン交換水を加えて100%とした。

20 <製造例7>

下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

調製例3のモノアゾ黄色顔料含有ポリマー微粒子分散体

		20.0 wt %
	1, 3-ブタンジオール	24.0 wt %
25	グリセリン	8.2 wt %
	2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0 wt %
	一般式 (IV) の R : C <sub>12</sub> , n = 9	2.0 wt %
	FT-110 (株) ネオス社製	0.5 wt %
	プロキセルLV (アベシア社製)	0.2 wt %



イオン交換水を加えて100%とした。

<製造例8>

下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

5	調製例4のカーボンブラック含有ポリマー微粒子分散体	5.0wt%
	1,6-ヘキサンジオール	22.5wt%
	グリセリン	7.5wt%
	2-ピロリドン	2.0wt%
	ユニセーフA-LY (日本油脂社製両性活性剤)	2.0wt%
10	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール	2.0wt%
	FT-110 ((株)ネオス社製)	0.15wt%
	プロキセルLV (アベシア社製)	0.2wt%

イオン交換水を加えて100%とした。

<製造例9>

15 下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

	調製例1のフタロシアン顔料含有ポリマー微粒子分散体	20.0wt%
	1,6-ヘキサンジオール	22.5wt%
	グリセリン	10.0wt%
20	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール	2.0wt%
	FT-110 ((株)ネオス社製)	0.5wt%
	プロキセルLV (アベシア社製)	0.2wt%

イオン交換水を加えて100%とした。

<製造例10>

25 下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

	調製例2のジメチルキナクリドン顔料含有ポリマー微粒子分散体	20.0wt%
	1,6-ヘキサンジオール	22.5wt%

	グリセリン	10.0 wt %
	2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0 wt %
	FT-110 (株)ネオス社製)	0.5 wt %
	プロキセルLV (アベシア社製)	0.2 wt %
5	イオン交換水を加えて100%とした。	
	<製造例11>	
	下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。	
	調製例3のモノアゾ黄色顔料含有ポリマー微粒子分散体	20.0 wt %
10	1, 6-ヘキサジオール	22.5 wt %
	グリセリン	10.0 wt %
	2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0 wt %
	FT-110 (株)ネオス社製)	0.5 wt %
	プロキセルLV (アベシア社製)	0.2 wt %
15	イオン交換水を加えて100%とした。	
	<製造例12>	
	下記処方インク組成物を作製し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液にて調製した。その後、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過を行ないインク組成物を得た。	
20	調製例1のフタロシアニン顔料含有ポリマー微粒子分散体	20.0 wt %
	1, 3-ブタンジオール	24.5 wt %
	グリセリン	8.2 wt %
	一般式 (IV) のR : C12, n = 9	2.0 wt %
	2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0 wt %
25	プロキセルLV (アベシア社製)	0.2 wt %

イオン交換水を加えて100%とした。

<製造例13>

下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にしてインク組成物を調製した。

## 調製例2のジメチルキナクリドン顔料含有ポリマー微粒子分散体

		20.0 wt %
	1, 3-ブタンジオール	22.5 wt %
	グリセリン	7.5 wt %
5	2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0 wt %
	一般式 (IV) の R : C <sub>12</sub> , n = 9	2.0 wt %
	プロキセルLV (アベシア社製)	0.2 wt %

イオン交換水を加えて100%とした。

## &lt;製造例14&gt;

- 10 下記組成物を用いる以外は製造例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

	調製例3のモノアゾ黄色顔料含有ポリマー微粒子分散体	20.0 wt %
	1, 3-ブタンジオール	23.0 wt %
	グリセリン	7.8 wt %
15	2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0 wt %
	一般式 (IV) の R : C <sub>12</sub> , n = 9	2.0 wt %
	プロキセルLV (アベシア社製)	0.2 wt %

イオン交換水を加えて100%とした。

20

25

表 5

表 5. インク組成物の粘度及び表面張力

製造例	粘度 (mPa·sec)	表面張力 (mN/m = dyne/cm)
1	8.02	28.90
2	8.22	25.90
3	8.16	25.32
4	8.12	27.10
5	8.24	26.14
6	8.33	25.03
7	8.00	26.10
8	8.21	29.97
9	8.12	29.86
10	8.31	26.45
11	8.14	26.09
12	8.08	30.20
13	8.11	30.02
14	8.07	30.01

## 測定装置

粘度：東機産業社製 R500回転粘度計 (25℃)

- 5 表面張力：協和界面科学社製 CBVP-Z (25℃)

<実施例15～17及び比較例5>

前記製造例1～14の各製造例で作製したシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各インクを以下の表6に示すような組み合わせのインクセットとし、これについて、画像評価試験を行なった。

- 10 評価方法は次に示すとおりである。

[画像の鮮明性]

(印字使用プリンター)

(1) インクジェットプリンターEM-900 (セイコーエプソン株式会社製)にて、ヘッドの駆動電圧、周波数、パルス幅を変え、下記の各紙に印刷を行なった。印刷パターンは、本発明のイエロー、マゼンタ、シアンの各カラーインクは100% dutyで印字し、本発明の黒インクを充填したブラックインクは文字

5 を同時に印刷した。印字条件は、Mjが35pl、Vjが20m/sec、周波数が1kHz、解像度は360dpi、ワンパス印字とした。

(2) キヤノン社製バブルジェット (登録商標) 方式のインクジェットプリンターBJC430とHP社製バブルジェット (登録商標) 方式のインクジェットプリンターhp diskjet 815のBKカートリッジにインクをつめ、印字

10 条件、Mjが35pl、Vjが20m/sec、周波数が1kHz、解像度は360dpi、ワンパス印字でベタ及び文字を印字した。

(3) リコー製インクジェットプリンターIPSiO Jet 300のヘッドの駆動電圧、周波数、パルス幅を変え、上記(1)、(2)と条件にしてワンパス印字でベタ及び文字を印字した。

15. (印字に使用した紙)

用いた印刷試験用紙を以下に示す。

- ①マイペーパー (株式会社NBSリコー製)
- ②紙源S・再生紙 (株式会社NBSリコー製)
- ③PB紙 (キヤノン株式会社製)
- 20 ④マルチエース (富士ゼロックスオフィスサプライ株式会社製)
- ⑤やまゆり紙 (本州製紙株式会社製・再生紙)
- ⑥LH紙 (富士ゼロックスオフィスサプライ株式会社製)
- ⑦Xerox 4024紙 (富士ゼロックスオフィスサプライ株式会社製)
- ⑧Neenah Bond紙 (キンバリークラーク社製)

25 (評価基準)

印字乾燥後、2色重ね部境界の滲み、画像滲みを目視により総合的に調べ、以下の評価基準にしたがって判定した。

◎：全紙滲みの発生なく鮮明な印刷である。

○：一部の用紙 (再生紙) にひげ状の滲みの発生がある。

△：全紙にひげ状の滲みの発生がある。

×：文字の輪郭がはっきりしないほど滲みが発生している。

表 6

表 6. 実施例におけるインクセット

	インクセット			
	シアン	イエロー	マゼンタ	ブラック
実施例 1 5	製造例 1	製造例 3	製造例 2	製造例 4
実施例 1 6	製造例 5	製造例 7	製造例 6	製造例 8
実施例 1 7	製造例 9	製造例 1 1	製造例 1 0	製造例 4
比較例 5	製造例 1 2	製造例 1 4	製造例 1 3	製造例 4

- 5 前述の(1)～(3)で記載したどのプリンターで印字した場合でも、どの印刷試験用紙においても下記表7の結果を示した。

表 7

表 7. 画像の鮮明性

	フェザリング	カラーブリード
実施例 1 5	◎	◎
実施例 1 6	◎	◎
実施例 1 7	◎	◎
比較例 5	○	○

[カラー画像評価—色再現性評価(色相、彩度)]

- 10 リコー製インクジェットプリンターIPSIO Jet 300を用い、マイペーパー(株式会社NBSリコー製)上に印字を行ない、印刷パターンは、本発明のイエロー、マゼンタ、シアンの各カラーインクを100% dutyで印字し、本発明の黒インクを充填したブラックインクは文字を同時に印刷した。印字条件は、Mjが35 pl、Vjが20 m/sec、周波数が1 kHz、解像度は360 dpi、ワンパス印字とした。

15 印字乾燥後、上記インクセットにおいて、イエロー、マゼンタ、シアンの各単

- 色とそれぞれの混色によるブルー、グリーン、レッド部のベタ画像部において、反射型カラー分光測色濃度計（X-Rite社製）により測定し、CIE（Commission International de l'Eclairage）で規定されている色差表示法のL\*a\*b\*表色系の座標を求め、それぞれ各色において彩度C\*を求めた。この彩度C\*の値が高いほど、発色良好なインクといえる。

なお彩度Cは下記式で定義される。

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

表8

表8. 彩度

	実施例15	実施例16	実施例17	比較例5
イエロー	83.32	82.46	82.22	78.32
グリーン	45.65	44.98	44.82	40.16
シアン	51.18	51.04	50.81	48.03
ブルー	35.17	34.89	34.27	33.54
マゼンタ	60.01	59.77	59.49	55.22
レッド	57.14	56.86	56.42	53.90

10

#### 産業上の利用可能性

- 以上、詳細かつ具体的な説明より明らかなように、これまで浸透系インクは速乾性と定着性に優れた反面、フェザリングや印字濃度の低下、カラーブリード等の画像品質に問題があったが、発明による、色材を含有するポリマー微粒子が固形分で8wt%以上で、グリセリン、1,3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンから選ばれた少なくとも1種類以上の湿潤剤を含むインク粘度が5.0cps以上、好ましくは8.0cps以上の高粘度のインク組成物では、Mjが5~35pl、Vjが6~20m/sec、周波数が1KHz以上、解像度が300dpi以上、ワンパス印字条件において、普通紙

20

にレーザープリンター並の高品位画質を可能とすることができ、更に、紙面上に色材がとどまるため従来に比べて裏抜けが格段に少なくなり、両面印字が可能となり（裏抜け濃度：0.02～0.04／従来0.15～0.2）、また、炭素数8以上、11以下のポリオールと一般式（I）～（IX）の界面活性剤とフッ素系界面活性剤との併用使用の相互作用により、インクの表面張力が40 dyne/cm以下となり、ポリマー微粒子が固形分で8wt%以上、8.0 cps以上の高粘度であっても、ほとんどの被記録材に対して速やかに定着し、耐マーカ性も充分であり、また、ヘッド部材への濡れがよくなり、インク組成物気泡排出性の向上、周波数応答性の向上、吐出安定性が格段に向上し、また、本発明のインク組成物は、高顔料濃度で高粘度インクであるが、グリセリン、1,3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンから選ばれた少なくとも1種類以上の湿潤剤の効果により従来の高顔料・高粘度インクに比べノズルの目詰まりがなく、安定した印字が可能となり、また、本発明のインク組成物は、高顔料濃度で高粘度インクであるが、グリセリン、1,3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンから選ばれた少なくとも1種類以上の湿潤剤の効果により従来の高顔料・高粘度インクに比べ保存安定性が格段に向上し、また、本発明のインクセットによれば、前記のように構成したカラーインクと、前記の構成において色材を自己分散型カーボンブラックに置き換えた構成とするブラックインクと組み合わせることでブラック／カラー間の色境界にじみが殆どなく、レーザープリンター並の高品位画質を可能とすることができ、また、本発明によれば、このように高浸透特性で、かつ高い信頼性、安全性と優れた画像特性が可能となる記録液を収容した記録液カートリッジおよびこのカートリッジを具備した記録装置が提供できるという優れた効果を奏する。

更に、本発明のカラーインクの色材に顔料を用いたインクセットは、特定の構造を有するフッ素系の界面活性剤を用いることにより、特にマゼンタ色インクに



- において他色のインクよりも顕著な効果が認められ、彩度が顕著に向上し、発色性が改善され、普通紙上での印字画像について、2次色のグリーン、ブルー、レッド色の彩度、特にグリーン色の彩度が顕著に向上し、また、ベタ画像部において、普通紙上へのインクの均染性が向上、それにより各色すべての彩度が顕著に向上し、特に顔料系インクの課題であった発色性を向上することができるという極めて優れたものである。
- 5

## 請求の範囲

1. ポリマー微粒子に水不溶性または難溶性の色材を含有させてなるポリマーエマルジョンを含有するインクジェット記録用インクにおいて、グリセリン、1  
5 , 3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、  
プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジ  
プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、およびトリメチロールエタン  
から選ばれた少なくとも1種類以上の湿潤剤（第1の種類のヒドロキシ化合物）  
を含有し、炭素数8以上で11以下のポリオール（第2の種類のヒドロキシ化合  
10 物）またはグリコールエーテル、水溶性有機溶剤、水を少なくとも含有し、また  
、アニオン、ノニオン、両性界面活性剤を少なくとも1種類以上含有し、かつ、  
フッ素系界面活性剤を少なくとも1種類以上含有し、25℃におけるインク粘度  
が5 mPa・sec以上であることを特徴とするインクジェット記録用インク。
2. 前記25℃におけるインクの粘度が8~20 mPa・secであることを  
15 特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インク。
3. 表面張力が40 dyne/cm以下であることを特徴とする請求項1又は  
2に記載のインクジェット記録用インク。
4. 前記色材を含有させてなるポリマーエマルジョンを固形分で8~20重量  
%含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のインクジェット  
20 記録用インク。
5. 前記湿潤剤を10~50重量%含有することを特徴とする請求項1乃至4  
のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。
6. 前記湿潤剤とポリマーエマルジョン固形分との重量比（湿潤剤/エマルジ  
ョン固形）が2~5であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の  
25 インクジェット記録用インク。
7. 前記色材を含有させてなるポリマーエマルジョンを含有するインクの平均  
粒子径が0.16 μm以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに  
記載のインクジェット記録用インク。
8. 前記フッ素系界面活性剤を0.05~5 wt%含有することを特徴とする

請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

9. 前記ポリマーエマルジョンを形成するポリマーが、ビニル系ポリマーまたはポリエステル系ポリマーであることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

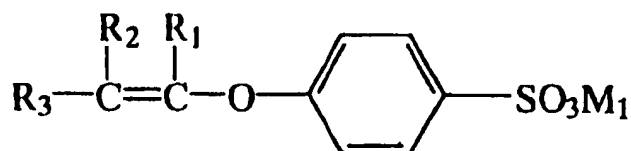
5 10. 前記炭素数 8 以上で 11 以下のポリオール（第 2 の種類のヒドロキシ化合物）またはグリコールエーテルが 2-エチル-1, 3-ヘキサジオールよりなることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

10 11. 前記炭素数 8 以上で 11 以下のポリオール（第 2 の種類のヒドロキシ化合物）またはグリコールエーテルが 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールよりなることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

15 12. 前記フッ素系界面活性剤が、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミノオキサイド化合物の中から選ばれる少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

20 13. 前記インク中に含有される前記フッ素系界面活性剤（ブラッインクの場合は含有されなくてもよい）が、下記構造式で表わされるパーフルオロアルキルスルホン酸塩であり、さらに色材として顔料を用いることを特徴とする請求項 1 2 に記載のインクジェット記録用インク。

化 1



25 (R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> はパーフルオロアルキル基、フッ素原子のいずれかを表わし、M<sub>1</sub> はLi、Na、Kのいずれかを表わす。)

14. 前記アニオンまたはノニオン、両性界面活性剤が、下記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX) の界面活性剤から選ばれた少なくとも一つ、かつ請求項12に記載のフッ素系界面活性剤を少なくとも一つ含有することを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記

5 載のインクジェット記録用インク。

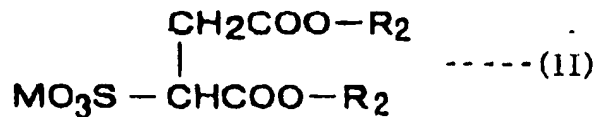
化2



(R<sub>1</sub> : 炭素数6~14の分岐してもよいアルキル基、m : 3~12、M : アルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールア

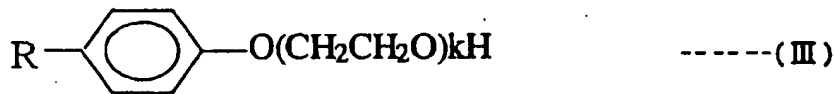
10 ミン)

化3



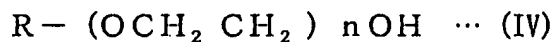
(R<sub>2</sub> : 炭素数5~16の分岐したアルキル基、M : アルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミン)

化4



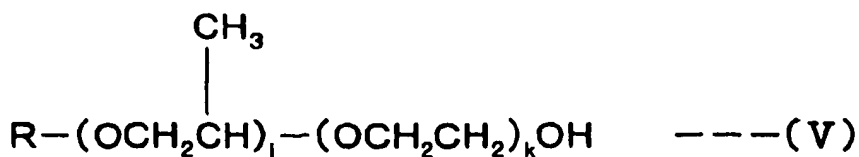
15 (R : 分岐してもよい6~14の炭素鎖、k : 5~20)

化5

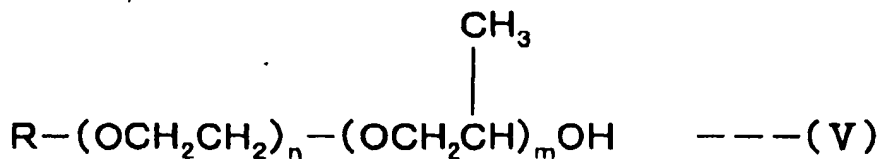


(R : 分岐してもよい炭素数6~14の炭素鎖、n : 5~20)

化6

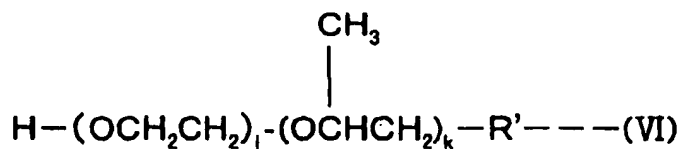


あるいは

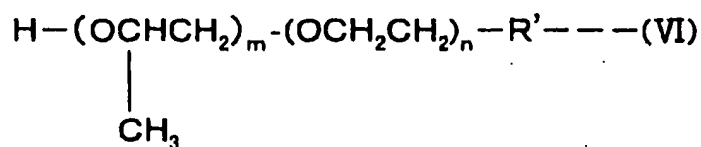


(R : 分岐しても良い炭素数6~14の炭素鎖、j, k, m, n : j, k, m, n ≤ 20)

化7

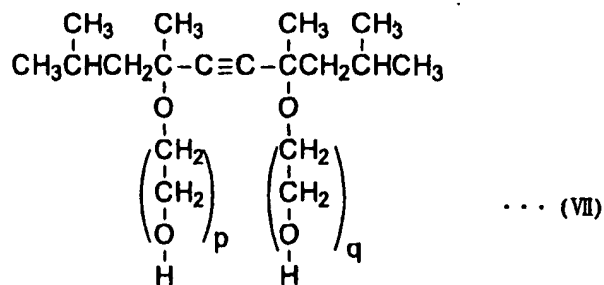


あるいは



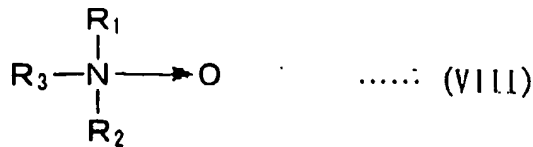
5 (R' : 炭素数6~14の炭素鎖、j, k, m, n : j, k, m, n ≤ 20)

化8



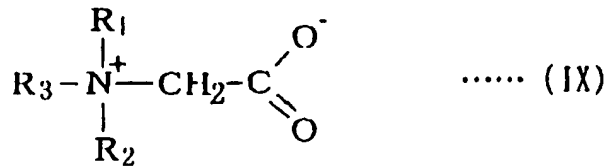
(p, q : 0~40)

化9



( (VIII) 式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、 $\text{R}_3$  は炭素数10～20のアルキル基もしくはアルケニル基を示す。

5 化10



( (IX) 式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、 $\text{R}_3$  はアミド基を含んでもよい炭素数10～16のアルキル基もしくはヤシ油由来のアルキル基を示す。)

15. 次の一般式で表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

化11



(但し、上記式中  $n$  は5、7、8の整数を表わす。)

16. 前記第1の種類の水素化合物及び第2の種類の水素化合物以外のポリオール類(第3の種類の水素化合物)、またはラクタム類、または尿素類、またはアルキルグリシン、またはベタイン系化合物、または糖類を含むことを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

17. 前記第3の種類の水素化合物が、エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、トリプロ

- ピレングリコール、2, 3-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ペンタエリスリトールから選ばれた少なくとも1種よりなることを特徴とする請求項1
- 5 6に記載のインクジェット記録用インク。
18. 前記ラクタム類が、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタムから選ばれた少なくとも1種よりなることを特徴とする請求項16に記載のインクジェット記録用インク。
- 10 19. 前記尿素類が、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンから選ばれた少なくとも1種よりなることを特徴とする請求項16に記載のインクジェット記録用インク。
20. 前記糖類が、マルチトース、ソルビトース、グルコノラクトン、マルトースから選ばれた少なくとも1種よりなることを特徴とする請求項16に記載の
- 15 インクジェット記録用インク。
21. ブラックインクと少なくとも1種のカラーインクとからなるインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインクが自己分散型顔料を含有し、グリセリン、1, 3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1, 6-ヘキサ
- 20 ジオール、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、およびトリメチロールエタンから選ばれた少なくとも1種類以上の湿潤剤（第1の種類のヒドロキシ化合物）を含有し、炭素数8以上で11以下のポリオール（第2の種類のヒドロキシ化合物）またはグリコールエーテル、また、アニオン、ノニオン、両
- 25 性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種類上の界面活性剤を含有し、水溶性有機溶剤、水を少なくとも含有し、25℃におけるインク粘度が5 mPa・sec以上のインクであって、カラーインクがポリマー微粒子に水不溶性または難溶性の色材を含有させてなる水分散体（ポリマーエマルジョン）を含有し、グリセリン、1, 3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコー

- ル、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、およびトリメチロールエタンから選ばれた少なくとも1種類以上の湿潤剤（第1の種類のヒドロキシ化合物）を含有し、炭素数8以上で11以下のポリオール（第2の種類のヒドロキシ化合物）またはグリコールエーテル、水溶性有機溶剤、水を少なくとも含有し、
- 5、また、アニオン、ノニオン、両性界面活性剤を少なくとも1種類以上含有し、かつ、フッ素系界面活性剤を少なくとも1種類以上含有し、25℃におけるインク粘度が5 mPa・sec以上のインクであることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。
22. 前記25℃におけるインクの粘度が8～20 mPa・secであることを特徴とする請求項21に記載のインクジェット記録用インクセット。
- 10 23. 表面張力が40 dyne/cm以下であることを特徴とする請求項21又は22に記載のインクジェット記録用インクセット。
24. 前記顔料またはそのポリマーエマルジョンを固形分で8～20重量%含有することを特徴とする請求項21乃至23のいずれかに記載のインクジェット
- 15 記録用インクセット。
25. 前記湿潤剤を10～50重量%含有することを特徴とする請求項21乃至24のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。
26. 含有粒子の平均粒子径が0.16 μm以下であることを特徴とする請求項21乃至25のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。
- 20 27. 前記自己分散型顔料が表面にカルボキシル基、スルホン基、カルボニル基、またはヒドロキシル基から選ばれる少なくとも1種の親水性基を有することを特徴とする請求項21乃至26のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。
28. 前記自己分散型顔料が表面に他の原子団を介してカルボキシル基、スル
- 25 ホン基、カルボニル基、またはヒドロキシル基から選ばれる少なくとも1種の親水性基を有することを特徴とする請求項21乃至26のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。
29. 前記炭素数8以上で11以下のポリオール（第2の種類のヒドロキシ化合物）またはグリコールエーテルが2-エチル-1, 3-ヘキサンジオールより



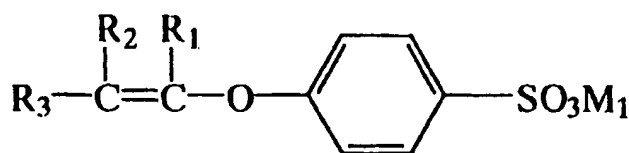
なることを特徴とする請求項 2 1 乃至 2 8 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

3 0. 前記炭素数 8 以上で 1 1 以下のポリオール（第 2 の種類のヒドロキシ化合物）またはグリコールエーテルが 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールよりなることを特徴とする請求項 2 1 乃至 2 8 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

3 1. 前記フッ素系界面活性剤が、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミンオキサイド化合物の中から選ばれる少なくとも一つを含有し、かつ、フッ素系界面活性剤を 0. 0 5 ~ 5 w t % 含有することを特徴とする請求項 2 1 乃至 3 0 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

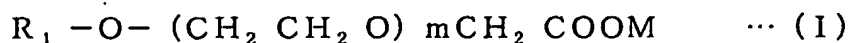
3 2. 前記インク中に含有される前記フッ素系界面活性剤が、下記構造式で表わされるパーフルオロアルキルスルホン酸塩であり、さらに色材として顔料を用いることを特徴とする請求項 3 1 に記載のインクジェット記録用インクセット。

化 1 2



3 3. 前記アニオンまたはノニオン、両性界面活性剤が、下記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX) の界面活性剤から選ばれた少なくとも一つ、かつ請求項 3 1 に記載のフッ素系界面活性剤を少なくとも一つ含有することを特徴とする請求項 2 1 乃至 3 1 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

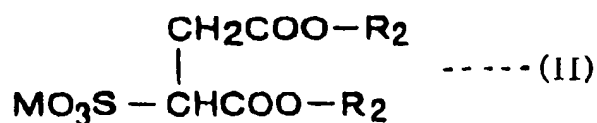
化 1 3



(R<sub>1</sub> : 炭素数 6 ~ 1 4 の分岐してもよいアルキル基、m : 3 ~ 1 2、M : A

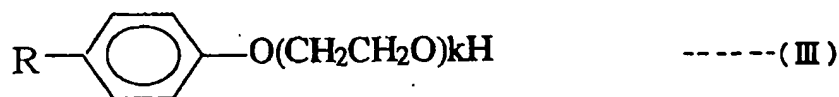
ルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミン)

化14



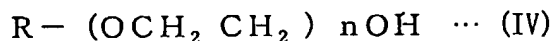
(R<sub>2</sub> : 素数5~16の分岐したアルキル基、M : アルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミン)

化15



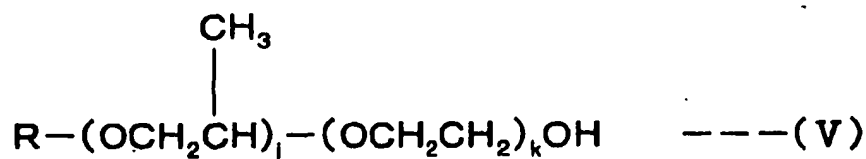
(R : 分岐しても良い6~14の炭素鎖、k : 5~20)

化16

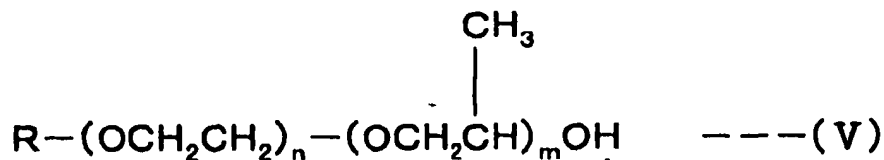


10 (R : 分岐しても良い炭素数6~14の炭素鎖、n : 5~20)

化17

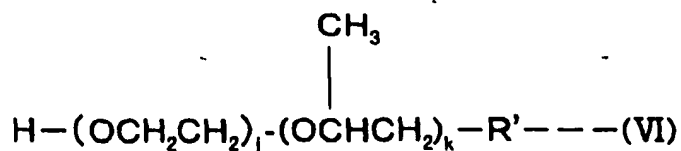


あるいは

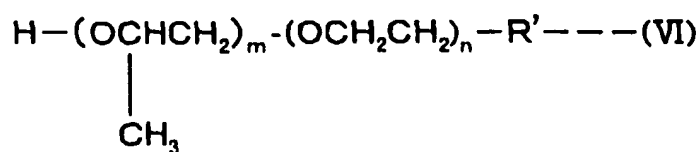


(R : 分岐しても良い炭素数6~14の炭素鎖、j, k, m, n : j, k, m, n ≤ 20)

化18

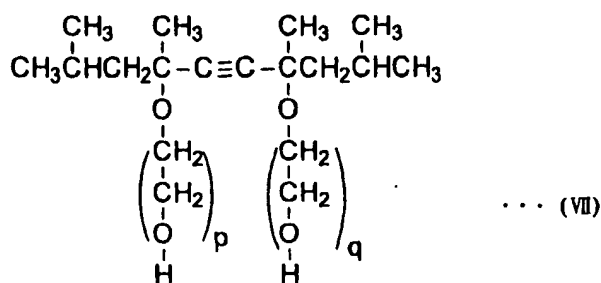


あるいは



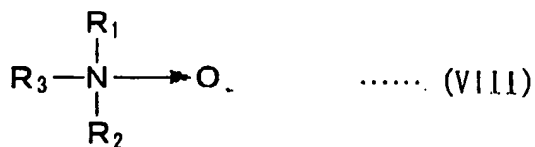
(R' : 炭素数6~14の炭素鎖、j, k, m, n : j, k, m, n ≤ 20)

化19



(p, q : 0~40)

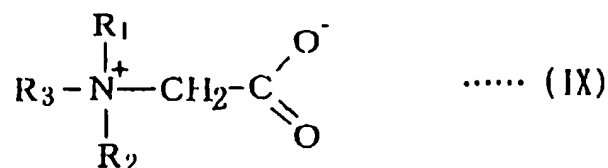
5 化20



(VIII) 式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は炭素数1~3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、R<sub>3</sub> は炭素数10~20のアルキル基もしくはアルケニル基を示す。

)

化 2 1



( (IX) 式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は炭素数 1～3 のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、 $\text{R}_3$  はアミド基を含んでもよい炭素数 10～16 のアルキル基もしくはヤシ油由来のアルキル基を示す。)

- 5 3 4. 次の一般式で表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項 2 1 乃至 3 3 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

化 2 2



(但し、上記式中  $n$  は 5、7、8 の整数を表わす。)

- 10 3 5. 前記第 1 の種類のヒドロキシ化合物及び第 2 の種類のヒドロキシ化合物以外のポリオール類 (第 3 の種類のヒドロキシ化合物)、またはラクタム類、または尿素類、またはアルキルグリシン、またはベタイン系化合物、または糖類を含むことを特徴とする請求項 2 1 乃至 3 4 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

- 15 3 6. 請求項 1 乃至 2 0 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクまたは請求項 2 1 乃至 3 5 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセットにエネルギーを作用させてインク吐出を行なうことを特徴とするインクジェット記録方法。

3 7. インクに熱エネルギーを作用させてインク吐出を行なうことを特徴とする請求項 3 6 に記載のインクジェット記録方法。

- 20 3 8. インクに力学的エネルギーを作用させてインク吐出を行なうことを特徴とする請求項 3 6 に記載のインクジェット記録方法。

3 9.  $M_j$  が 5～35 p l、 $V_j$  が 6～20 m、周波数 1 KHz 以上、解像度が 300 dpi 以上、ワンパス印字条件において、請求項 1 乃至 2 0 のいずれか

に記載のインクジェット記録用インクまたは請求項 2 1 乃至 3 5 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセットを用いることを特徴とする請求項 3 6 乃至 3 8 のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

4 0. 請求項 1 乃至 2 0 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクまたは請求項 2 1 乃至 3 5 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセットを収容したインク収容部を備えたことを特徴とするインクカートリッジ。

4 1. 請求項 1 乃至 2 0 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクまたは請求項 2 1 乃至 3 5 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセットを収容したインク収容部あるいはインクカートリッジ、該インクをエネルギーの作用により滴化し吐出させるためのヘッド部あるいは記録ユニットを備えたことを特徴とするインクジェット記録装置。

4 2. 前記インクジェット記録ヘッドのノズルプレートの表面に撥インク性皮膜層が共析メッキにより形成されていることを特徴とする請求項 4 1 に記載の記録装置。

15. 4 3. 前記インクジェット記録ヘッドのノズル径が 3 0  $\mu$  以下であることを特徴とする請求項 4 1 又は 4 2 に記載の記録装置。

4 4. 請求項 3 6 乃至 3 9 のいずれかに記載の記録方法によって記録が行なわれたことを特徴とする記録物。

図 1

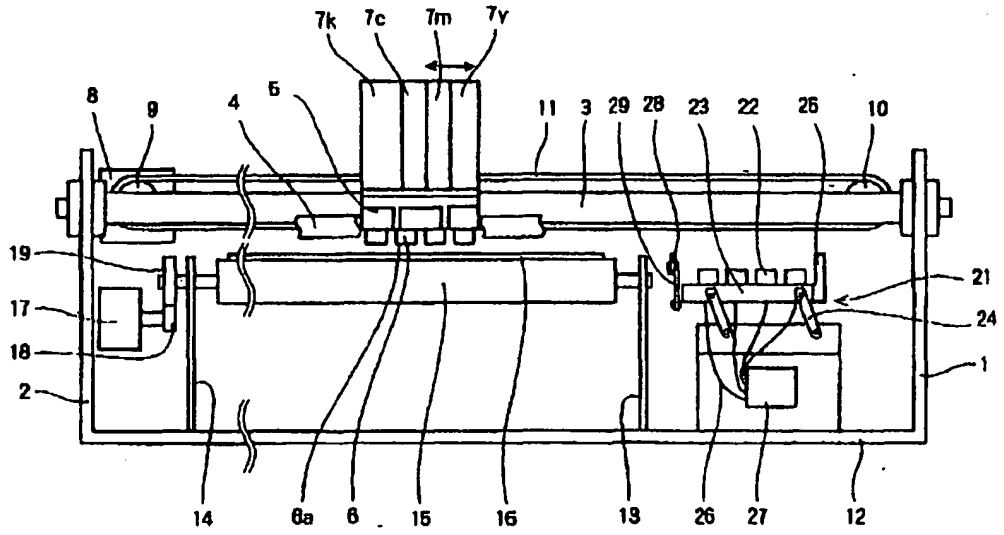


図 2

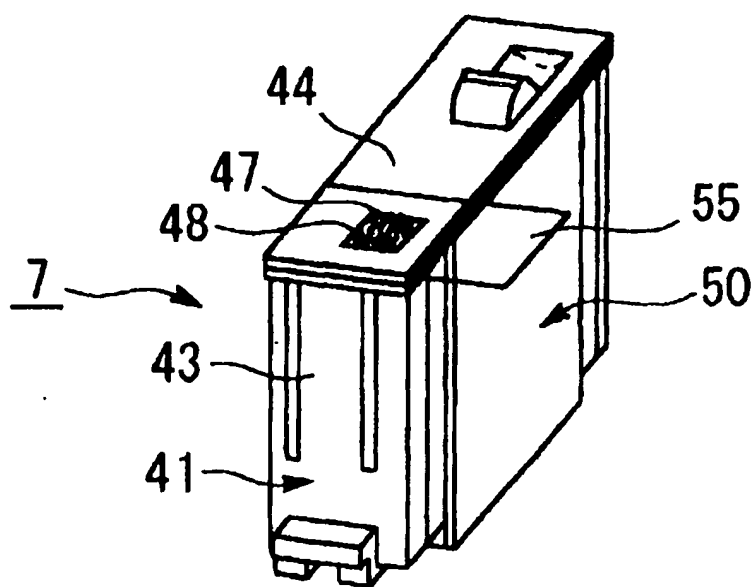


図 3

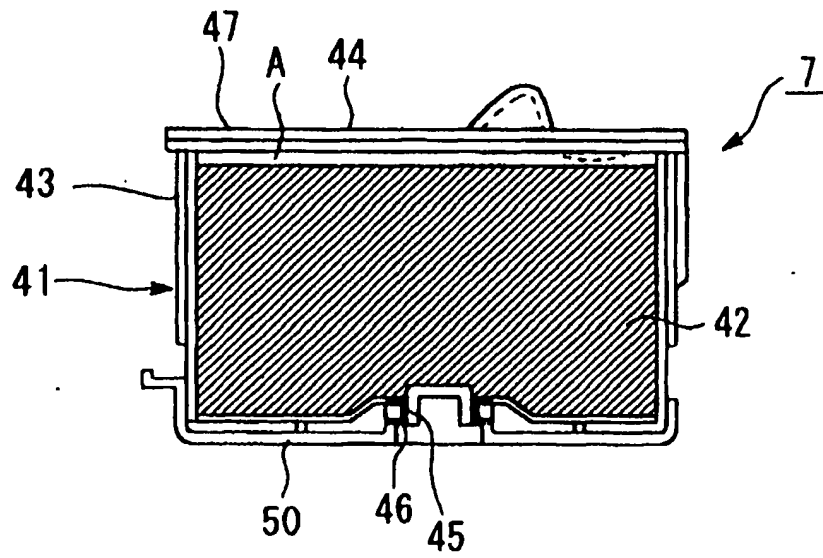
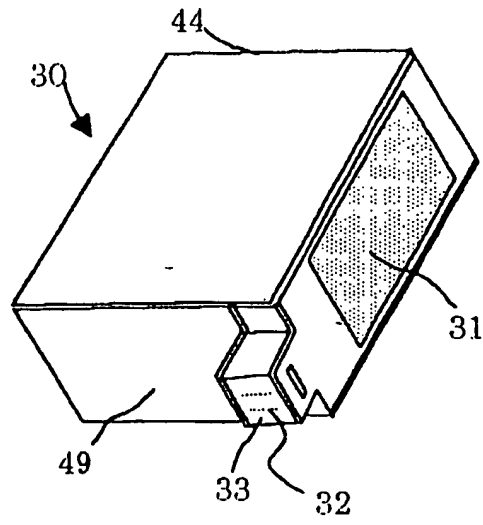




図 4



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP03/01106


<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00 // B41M5/00, B41J2/01</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-53897 A (Kao Corp.), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; examples (Family: none)</td> <td>1-44</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-139849 A (Kao Corp.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; examples (Family: none)</td> <td>1-44</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-265096 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claims; examples (Family: none)</td> <td>1-44</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2000-53897 A (Kao Corp.), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; examples (Family: none)	1-44	A	JP 2001-139849 A (Kao Corp.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; examples (Family: none)	1-44	A	JP 2000-265096 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claims; examples (Family: none)	1-44
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	JP 2000-53897 A (Kao Corp.), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; examples (Family: none)	1-44												
A	JP 2001-139849 A (Kao Corp.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; examples (Family: none)	1-44												
A	JP 2000-265096 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claims; examples (Family: none)	1-44												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.    <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:                      "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                      "E" earlier document but published on or after the international filing date                      "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                      "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                      "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                      "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                      "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art                      "&amp;" document member of the same patent family</p>												
<p>Date of the actual completion of the international search 16 April, 2003 (16.04.03)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 30 April, 2003 (30.04.03)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01106

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-214781 A (Citizen Watch Co., Ltd.), 05 August, 1992 (05.08.92), Claims; examples (Family: none)	1-44
A	JP 4-220473 A (Citizen Watch Co., Ltd.), 11 August, 1992 (11.08.92), Claims; examples (Family: none)	1-44
A	JP 4-309573 A (Citizen Watch Co., Ltd.), 02 November, 1992 (02.11.92), Claims; examples (Family: none)	1-44
E,A	JP 2003-96345 A (Ricoh Co., Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims; examples (Family: none)	1-44

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C09D11/00 // B41M5/00, B41J2/01		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C09D11/00-11/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-53897 A (花王株式会社) 2000. 02. 22, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-44
A	JP 2001-139849 A (花王株式会社) 2001. 05. 22, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-44
A	JP 2000-265096 A (日立マクセル株式会社) 2000. 09. 26, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-44
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	16. 04. 03	国際調査報告の発送日
		30. 04. 03
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4H 9356
日本国特許庁 (ISA/JP)	井上 千弥子	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3443
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-214781 A (シチズン時計株式会社) 1992. 08.05, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-44
A	JP 4-220473 A (シチズン時計株式会社) 1992. 08.11, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-44
A	JP 4-309573 A (シチズン時計株式会社) 1992. 11.02, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-44
EA	JP 2003-96345 A (株式会社リコー) 2003.0 4.03, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-44